











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

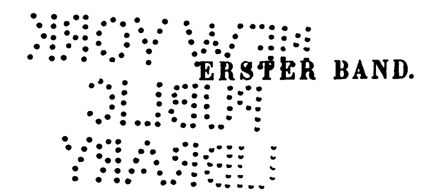
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1862.



ERSTER BAND.

LEIPZIG 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

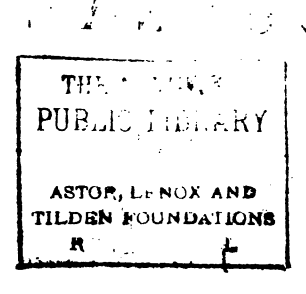
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

85

FÜNF UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt

des fünf und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Erkennung von Blutflecken in forensischen Fällen.

Von

O. L. Erdmann.

Die Anweisungen zur Erkennung von Blutflecken auf chemischem Wege lassen Manches zu wünschen übrig. Meist beschränkten sich dieselben bis vor Kurzem auf die Nachweisung von Eiweiss und Eisen. Dagegen legten die Physiologen den grössten Werth auf die mikroskopische Untersuchung. Gegenwärtig kann man sagen, dass nur durch die Verbindung chemischer Reactionen und mikroskopischer Prüfung ein sicheres Resultat, dieses aber auch fast unter allen Umständen bei Prüfung verdächtiger Flecken auf Blut erhalten werden kann. Selbst wo kaum mit blossem Auge sichtbare Blutspuren der Untersuchung unterworfen werden, lässt sich die Blutnatur derselben mit völliger Gewissheit darthun, sobald sie rein vorliegen und sobald nicht das Blut durch chemische Einwirkungen, vollständiges Ausziehen mit Wasser u. s. w. sehr verändert, insbesondere des Farbstoffes beraubt worden ist. Man verdankt Brücke*) die glückliche Anwendung eines von Teichmann entdeckten Verhaltens des Blutes zur Entdeckung der kleinsten

*) Zeitschrift f. Natur- u. Heilkunde in Ungarn. 1857. Chem. Centralblatt 1859. p. 212. Archiv f. Pharm. Bd. 147. p. 71.

Mengen desselben. Nach Teichmann*) entsteht nämlich beim Behandeln von Blut, sei es frisch oder auch gekocht, mit concentrirter Essigsäure eine krystallisirte Substanz von rother Farbe, welche der Entdecker mit dem Namen *Hämin* bezeichnet. Ihre Natur ist noch unbekannt. Sie entsteht aus dem Farbstoffe des Blutes, obwohl der veränderte Farbstoff, wie er nach Berzelius' und Lecanu's Versuchen dargestellt wird, das Hämin nicht giebt. Ist das geronnene Blut durch Wasser seiner Salze beraubt worden, so entstehen die Krystalle nicht, ausser wenn ein neutrales Salz, z. B. Chlornatrium und dann Essigsäure, zugesetzt wird.

Brücke fand nun, dass auf dieses Verhalten sich die empfindlichste Probe für Blut gründen lässt, eine Probe, die stets mit Erfolg anwendbar ist, sobald nur das zu untersuchende Object noch eine Spur von Blutfarbstoff enthält. Das Verfahren Brücke's ist nach dem Chem. Centralblatt a. a. O. folgendes: „Man giebt etwas von der Flüssigkeit, welche auf dem gewöhnlich vorgeschriebenen Wege durch Ausziehen des Fleckes mit destillirtem Wasser erhalten ist, in ein Uhrglas, und lässt es mit einigen Tropfen Kochsalzlösung vermischt unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure eintrocknen. Dann durchmustert man das Uhrglas mit dem Mikroskope, um sich zu überzeugen, dass auf dem Boden desselben nichts sich befindet, was etwa mit den Teichmann'schen Krystallen werwechselt werden könnte. Hierauf übergiesst man den am Boden des Uhrglases gebliebenen Rückstand mit Eisessig, verdampft denselben auf dem Wasserbade bei 100° zur Trockne, giesst einige Tropfen destillirten Wassers in das Uhrglas und bringt dieses unter das Mikroskop, um zu sehen, ob sich Krystalle gebildet haben. Ist zu viel Substanz am Boden des Uhrglases, um die Durchmusterung zu gestatten, so breitet man sie portionweise auf Objectträgern aus, versieht sie mit Deckgläsern und nimmt hierauf die Untersuchung vor."

*) Pfeufer und Henle's Zeitschr. f. Medicin. Bd. 3, p. 357 u. d. 8, p. 141.

Kurze Zeit nachdem diese Probe angegeben war, fand sich hier eine Gelegenheit, die Zuverlässigkeit derselben zu erproben. In einem wichtigen Criminalfalle kam es darauf an, zu entscheiden, ob die an mehreren Gegenständen, darunter 2 Hämmern, einem susammenlegbaren Zollstabe, sogen. Schmiege, und einem Rocke, wahrnehmbaren sehr kleinen Flecken von Blut herrührten; es wurde ferner von dem Gerichte unter anderen die Frage gestellt, ob sich erkennen lasse, ob das Blut Menschen- oder Thierblut sei? Auf dem gewöhnlichen chemischen Wege wäre es bei der überaus geringen Menge des zur Untersuchung vorliegenden Materials kaum möglich gewesen, auch nur die erste der beiden Fragen mit positiver Gewissheit zu beantworten. Nur von einer mikroskopisch-chemischen Untersuchung konnte ein einigermaassen sicheres Resultat erhalten werden. Ich verband mich zu dieser mit meinem damaligen Collegen an hiesiger Universität, Herrn Prof. Funke, jetzt in Freiburg. Das Resultat der Untersuchung war ein positives.

In das von uns gemeinschaftlich abgegebene Gutachten, worin die Ergebnisse der Behörde vorgelegt wurden, haben wir mehrere den Gegenstand betreffende allgemeine Erörterungen aufgenommen. Da ich glauben darf, dass diese für Chemiker, welchen ähnliche Untersuchungen vorkommen möchten, nicht ohne Interesse sein werden, so lasse ich das Gutachten hier zunächst auszugsweise folgen, um demselben sodann einige Erläuterungen und weiter von mir in Bezug auf den Gegenstand gemachte Beobachtungen anzuschliessen.

„Die genauere Besichtigung der uns zur Untersuchung „auf Blutspuren übergebenen Gegenstände ergab folgendes:

„1) An dem mit Nr. 6 bezeichneten Hammerkopf lies„sen sich zahlreiche, besonders an der Oberseite des starken „Endes verbreitete dunkelbraune, rauhe nicht glänzende „Flecke wahrnehmen, deren äusseres Ansehen in keiner „Weise zu dem Verdacht, dass sie aus eingetrocknetem Blut „bestehen könnten, berechtigte. Nur auf der einen Seiten„fläche des Hammerkopfes, ziemlich in der Mitte, zeigte „sich ein hirsekorngrosser, nach oben strahlig auslaufen„der, dunkelbrauner, schwach glänzender Fleck, welcher

„möglicherweise von einer dünnen Schicht angespritzten „Blutes herrühren konnte."

„2) An der sub 5 aufgeführten Schmiege dagegen „waren in sehr grosser Zahl Flecke bemerkbar, deren An„sehen auf das Vollkommenste mit dem Ansehen getrock„neten Blutes übereinstimmte. Besonders die Unterseite „des längeren einzuschlagenden Theiles zeigte sich, am „reichlichsten in der Nähe des Charnieres, ziemlich dicht„gesprenkelt mit fliegenschmutzgrossen bis hirsekorngrossen, „runden, unter der Lupe bei Sonnenlicht deutlich braun„roth gefärbten, metallglänzenden Flecken; ausserdem fan„den sich an derselben Seite zwei grössere, nach einer „Seite hin lang ausgezogene ebenso beschaffene Flecken, „deren Enden sich in äusserst feinen punktförmigen Fleck„chen verliefen. Auf der Oberseite desselben Schmiege„armes bemerkten wir ausser kleineren Flecken derselben „Beschaffenheit einen etwa linsengrossen, unregelmässig be„grenzten Fleck, welcher stellenweise das Holz undeutlich „durch seine der dünnen Schicht wegen deutlich kirschroth „erscheinende Farbe hindurchschimmern liess. Derselbe „glich einem angespritzten aber durch Berührung verwisch„ten und dann eingetrockneten Bluttropfen, während die „Streifen das Aussehen von theils gerade, theils schräg an„gespritzten und unversehrt schnell eingetrockneten sehr „kleinen Bluttröpfchen hatten."

„3) In gleicher Weise liessen sich an dem sub 7 an„geführten Rocke theils an der Vorderseite des linken „Schoosses, reichlicher an dem rechten Brusttheil und der „Oberseite des rechten Aermels zerstreute, hirsekorn- oder „stecknadelkopfgrosse, runde, braunrothe, fest an der Wolle „des Tuches haftende Flecken bemerken, deren Beschaffen„heit mit dem Aussehen auf Tuch eingetrockneter Blut„tropfen vollkommen übereinstimmte."

„Der speciellen Darlegung der Ergebnisse, welche die „genaue mikroskopische und chemische Prüfung der be„schriebenen Flecken auf Blut geliefert hat, müssen wir „folgende Bemerkungen vorausschicken. Bei der ausser„ordentlichen Kleinheit der grossen Mehrzahl der Flecken „und besonders derjenigen, bei welchen das äussere An-

„sehen und die übrigen Umstände mit einiger Wahrschein-
„lichkeit auf Blut schliessen liessen, ferner bei dem uns ge-
„stellten Ansuchen, bei dem Verbrauch der vorhandenen
„Spuren zur Untersuchung die möglichste Sparsamkeit zu
„beobachten, kam es darauf an, anstatt uns einer mög-
„lichst grossen Vielseitigkeit in der Anwendung der zahl-
„reichen, zum grossen Theil zweideutigen, unsicheren oder
„selbst irrigen *Prüfungsmethoden*, welche von verschiedenen
„Seiten empfohlen worden sind, und früher wirklich durch
„ihre Summirung den gesuchten Beweis liefern mussten, zu
„befleissigen, das sparsame Material einer geringen aber
„sorgfältig ausgewählten Zahl entscheidender Proben zu
„unterwerfen. Die Zahl derjenigen Prüfungsmethoden,
„welche auch bei minutiösen Quantitäten verfügbaren Ma-
„terials mit voller Sicherheit ein unanfechtbares positives
„oder negatives Resultat erwarten lassen, ist keine grosse,
„und unter allen, welche bis vor Kurzem ausschliesslich
„angewendet wurden, ist kaum eine einzige, welche diesen
„Anforderungen mit aller Strenge entspricht. Anstatt uns
„auf eine ausführliche Kritik der im vorliegenden Falle als
„unbrauchbar erkannten Methoden einzulassen, uns speciell
„zu rechtfertigen, warum wir diesen und jenen herkomm-
„lichen Weg nicht eingeschlagen, warum wir z. B. nicht
„auf gerinnbare Eiweissubstanzen und Eisen geprüft haben,
„sei es gestattet, die von uns gewählten Methoden einer
„kurzen Werthschätzung zu unterwerfen. Die eine der-
„selben besteht in der sorgfältigen mikroskopischen Durch-
„musterung der mit Kochsalzlösung, Zuckerlösung, Jodwasser
„oder ähnlichen dem fraglichen Object gegenüber indifferen-
„ten Flüssigkeit aufgeweichten Flecken. Die Methode ist
„alt, aber der Gesichtspunkt dabei neuerdings ein anderer,
„die Methode dadurch zuverlässiger geworden. Während
„man früher in den so erhaltenen Mischungen sein Augen-
„merk ausschliesslich auf die Auffindung mehr oder weniger
„unversehrter, durch bestimmte Merkmale diagnosticirbarer
„*farbiger* Blutzellen (rother Blutkügelchen) richtete, und sich
„dabei wegen der leichten Zerstörbarkeit oder wenigstens
„Unkenntlichkeit dieser vergänglichen Gebilde häufig ne-
„gativen Resultaten selbst bei notorischen Blutflecken aus-

„gesetzt sah, hat Prof. Virchow neuerdings die Aufmerk-„samkeit auf die gegen äussere Einflüsse weit resistenteren, „leichter erkennbaren *farblosen* Blutzellen gelenkt, deren „Auffindung bei wirklichen Blutflecken fast nie misslingt, „aus deren Gegenwart, unter Berücksichtigung gewisser „zum Theil leicht controlirbarer Momente, mit grösster „Wahrscheinlichkeit oder, bei gleichzeitig positiven Resul-„taten der in folgendem zu besprechenden Probe, mit „voller Gewissheit die Blutnatur der Flecken erschlossen „werden kann. Jene zu berücksichtigende Momente werden „unten bei dem einschlägigen Theil unserer Untersuchung „zur Sprache kommen. Die zweite unstreitig ihrer Sicher-„heit und allgemeinen Anwendbarkeit wegen vor allen „übrigen den Vorzug verdienende Methode besteht in der „Darstellung gewisser charakteristischer ausschliesslich dem „Blute angehöriger farbiger Krystalle, der sogenannten „*Häminkrystalle* aus den zu prüfenden Flecken. Kurze Zeit „nach der vor wenigen Jahren erfolgten Entdeckung dieser „Krystalle wurde von verschiedenen Autoritäten ihre hohe „Wichtigkeit in forensischer Beziehung erkannt, mehrfach „modificirte Methoden des Blutnachweises auf sie begrün-„det, und mit umständlicher Gewissenhaftigkeit die Sicher-„heit und Tragweite derselben festgestellt. Es genüge hier, „gestützt auf zahlreiche fremde und eigene Erfahrungen „den Satz auszusprechen, dass, wo wegen zu geringer Grösse „der verdächtigen Flecken alle anderen Proben versagen, „die Häminprobe noch sichere Antwort liefert, dass sie ihre „Schärfe noch bewährt, auch wenn die zu prüfenden Flecken „zehn Jahre alt und unter den ungünstigsten Verhältnissen „aufbewahrt worden sind. Dass unter letzteren nicht auch „Feuer und Aufbewahrung in Wasser oder Jauche*) ver-„standen werden darf, versteht sich bei der Natur des Blutes „und derjenigen organischen Elemente desselben, welche „die Krystalle liefern, von selbst. Jedenfalls konnte im

---

*) Bezieht sich auf den einen Hammer, der nach dem wahrscheinlich damit verübten blutigen Verbrechen längere Zeit in einer Düngergrube gelegen hatte, ausserdem auch abgewaschen und auf einem Ofen getrocknet worden war.

„vorliegenden Falle nur von dieser Methode allein ein ent-
„scheidendes Ergebniss erwartet werden. Durften wir aber
„auch hoffen, dem Gericht die zunächst an uns gestellte
„Frage, ob die fraglichen Flecken aus Blut bestehen oder
„nicht, mit einem unbedingten Ja oder Nein beantworten
„zu können, so steht es doch bei Weitem schlechter mit
„der Beantwortbarkeit der zweiten daran sich knüpfenden
„Frage, ob das eventuell nachgewiesene Blut *Menschen-*
„oder *Thierblut* sei. Es ist diess eine Frage, welche über-
„haupt nur unter ganz bestimmten Bedingungen beantwort-
„bar ist, unter Bedingungen, welche in gerichtlichen Fällen
„fast niemals erfüllt sind. Kann man auch an ganz frischem
„flüssigen Blut mit Leichtigkeit an der Gestalt und Grösse
„der farbigen Zellen das Blut des Menschen von dem der
„Thiere, schwieriger schon z. B. das Blut von verschiede-
„nen Säugethieren unter einander unterscheiden, kann man
„ferner auch an eingetrocknetem Blute unter günstigen
„Verhältnissen das Blut der niederen Wirbelthiere, Vögel,
„Fische und Amphibien, von denen der höheren Wirbel-
„thiere, Säugethiere und Menschen an den bei ersteren Thier-
„klassen vorhandenen und zuweilen aus trocknem Blute
„noch darstellbaren *Kernen* der Blutzellen unterscheiden, so
„ist es doch in neunundneunzig unter hundert Fällen ein
„Ding der absoluten Unmöglichkeit, in trocknen Flecken
„Menschenblut von Säugethierblut zu unterscheiden. Man
„hat für die Unterscheidung zwei Methoden empfohlen.
„Erstens soll man den auf Behandlung mit Schwefelsäure
„zum Vorschein kommenden *Blutgeruch*, welcher bei vielen
„Thieren specifisch (meist mit dem Geruch der Hautaus-
„dünstung übereinstimmend) ist, prüfen. Das ist eine Probe,
„welche feinen Nasen wohl bei eingetrockneten grossen und
„nicht zu alten Blutmassen gelingt, deren Werth aber bei
„kleinen und alten Blutspuren vollkommen Null ist, abge-
„sehen davon, dass es auch bei erfolgreichen Proben der Art
„doch sehr misslich ja leichtsinnig sein möchte, sich in
„Criminalfällen, wo es sich um Schuld oder Unschuld, viel-
„leicht Leben und Ehre eines Angeklagten handelt, auf die
„Aussagen eines so unsicheren, subjectiven Täuschungen
„leicht zugänglichen Sinnesorganes, wie das Geruchsorgan

„ist, unbedingt zu verlassen. In unserem Falle, wo es sich „um Spuren von Blut handelt, konnte nicht daran gedacht „werden, eine solche Prüfung auch nur zu versuchen. „Zweitens hat C. Schmidt in Dorpat vor einiger Zeit an-„gegeben, man könne auch an getrocknetem Blute durch „sorgfältige Messung der wieder sichtbar gemachten Blut-„zellen Menschen- und Säugethierblut unterscheiden. So „bedeutend der wissenschaftliche Werth der betreffenden „Untersuchungen C. Schmidt's ist, so wird doch kaum „ein Physiolog der Meinung sein, dass an einem auf Zeug, „Holz oder Eisen eingetrockneten Bluttropfen diese Unter-„suchung anwendbar sei und zur Begründung eines irgend „sicheren Urtheils in Criminalfällen führen könne. Haben „Einzelne, auf die Autorität Schmidt's gestützt, derglei-„chen Messungen ausgeführt und auf dieselben Schlüsse ge-„gründet, so kann man zweifeln, ob ihnen die mit derartigen „Untersuchungen verbundenen Schwierigkeiten genügend be-„kannt gewesen. Nur beiläufig wollen wir bemerken, dass sehr „feine und zuverlässige Mikrometervorrichtungen an den „Mikroskopen zur Ausführung brauchbarer Blutkörperchen-„messungen überhaupt und eine sehr bedeutende Anzahl „von Einzelmessungen im gegebenen Fall, um aus ihnen mit „einiger Berechtigung eine Durchschnittszahl berechnen zu „können, erforderlich sind. Zur Begründung unseres Ur-„theils dienen neben einer Berufung auf die Aussprüche „von Autoritäten ersten Ranges, wie R. Virchow (Archiv „f. pathol. Anat. Bd. XII, p. 335) oder E. Brücke (Wiener „med. Wochenschr. 1857. Nr. 23) folgende Bemerkungen. „C. Schmidt hat durch die sorgfältigsten Messungen er-„wiesen, dass wenn man Blut in einer sehr dünnen Schicht „auf einer glatten Fläche, wie einer Glasplatte, schnell ein-„trocknet, die Blutkörperchen darauf zu flachen runden „Scheiben auftrocknen, deren Durchmesser äusserst wenig „von dem mittleren Durchmesser der betreffenden frischen „Blutkörperchen differirt, dass ferner die so getrockneten „Blutkörperchen verschiedener Säugethierespecies constante „mittlere Grössedifferenzen zeigen. Um einen Begriff von „der Kleinheit dieser Differenzen und der Grösse der „Schwankungen in Einzelfällen zu geben, führen wir an,

„dass die so getrockneten Blutscheiben des Menschen einen „mittleren Durchmesser von 0,0077 Millimeter (0,0074 bis „0,0080 Mm.), die des Hundes einen Durchmesser von „0,0070 Mm., die des Schweines von 0,0062 Mm., die des „Rindes von 0,0058 Mm., die des Pferdes von 0,0057 Mm., die „des Schafes von 0,0045 Mm. haben. Sehen wir nun davon ab, „dass es selbst für geübte Mikroskopiker keine leichte Auf„gabe ist, Durchmesserdifferenzen, die sich grösstentheils „nur in den Zehntausendtheilen eines Millimeters bewegen, „sicher festzustellen, geben wir zu, dass die extremen Dif„ferenzen von frischen Menschen- und Schafblutkörperchen, „sogar verhältnissmässig leicht zu ermitteln sind, so gelten „doch eben diese Messungen nur für den Fall, dass man „zu Scheiben aufgetrocknete und nach dem Auftrocknen „keinem verändernden Einflusse unterworfene Blutkör„perchen vor sich hat. Diese Bedingungen sind aber in „Fällen, wie sie der Beurtheilung des Gerichtsexperten „vorliegen, wohl so ausserordentlich selten erfüllt, dass ein „solcher Fall, wenn er sich einmal ereignete, als grösste „Merkwürdigkeit aufzufassen wäre. Wer nur einigermaassen „mit der Untersuchung von Blutflecken vertraut ist, weiss, „dass Blut sehr selten so auftrocknet und das getrocknete „so sich erhält, dass man überhaupt durch künstliche Auf„weichung noch farbige Blutkörperchen, welche noch als „solche erkennbar sind, sichtbar machen kann, dass aber „diese Blutkörperchen in so mannigfachen verzerrten For„men erscheinen, dass an eine diagnostische Messung gar „nicht zu denken ist, es vielmehr als eine unverantwort„liche Gewissenslosigkeit zu bezeichnen wäre, wollte ein „Mikroskopiker auf solche Messungen einen Entscheidungs„grund für das richterliche Urtheil basiren.

„Wir haben geglaubt, diese ausführliche Erörterung „nicht ersparen zu können, um den Ausfall einer Antwort „auf die betreffende wichtige Frage in unserem Gutachten, „ja sogar die Unterlassung darauf bezüglicher Untersuchun„gen nicht als Nachlässigkeit oder Unkenntniss der Fein„heiten der forensischen Medicin erscheinen zu lassen.

„Endlich müssen wir noch einige Worte über die von „uns getroffene Auswahl der zur Untersuchung verwendeten

„Flecke, und insbesondere über den Einfluss der eigen-
„thümlichen Verhältnisse, unter welchen der sub 6 be-
„zeichnete Hammerkopf sich befunden, auf die Leistungs-
„fähigkeit der ihn betreffenden Prüfung vorausschicken.
„Wir haben mit thunlichster Schonung des Materials eines-
„theils mehrere der am Rock befindlichen Flecke von ver-
„schiedenen Stellen, andererseits von der Schmiege zwei
„der längeren, ausgezogenen und mehrere der kleinen run-
„den Tüpfelchen der Prüfung unterworfen. An eine er-
„folgreiche Prüfung des bezeichneten Hammers dagegen
„war kaum noch zu denken, im Angesicht der uns mitge-
„theilten Thatsache, dass derselbe in der Düngergrube und
„zwar in der Nässe aufgefunden, darauf aber, wenn auch
„nur „leicht", abgewaschen, und endlich gar einige Minuten
„lang der Ofenhitze zum Behuf des Trocknens ausgesetzt
„gewesen war. Es hätten zur absichtlichen sicheren Ver-
„tilgung von Blutflecken, zumal von frischen, kaum noch
„trocknen Blutflecken, wie diess im vorliegenden Fall ge-
„muthmaasst werden darf, keine geeigneteren Veranstal-
„tungen getroffen werden können. Schon ein kurzes
„Verweilen in einer so stark alkalischen Flüssigkeit, wie
„die des Düngers unter allen Umständen ist, muss nicht
„allein eine, noch dazu an Metall haftende, Blutspur unfehl-
„bar erweichen und dadurch ablösen, sondern auch alle
„Elemente des Blutes, auf welche eine Diagnose desselben
„sich gründen kann, sowohl die vergänglichen Formbe-
„standtheile als die chemischen Stoffe, vollständig zer-
„stören. Die Zeit, welche dazu erforderlich ist*), lässt sich
„genau nicht angeben, da sie wechseln wird mit der Menge
„des anhaftenden Blutes, mit dem Grade der Cohärenz der
„aufgetrockneten Massen, mit der Stärke der Reaction des
„Düngers, mit dem Grad der Nässe u. s. w.; so viel darf
„aber mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, dass nach
„tagelangem Verweilen in solcher Flüssigkeit wohl auch
„liniendicke Schichten aufgetrockneten Blutes zerstört und
„unnachweisbar geworden sein müssten. Hätte nun aber
„auch in vorliegendem Fall eine Blutspur mit besonderer

*) Bezieht sich auf eine vom Gericht gestellte Frage.

„Hartnäckigkeit der Zerstörung durch die Jauche wider-
„standen, so wäre sie doch unzweifelhaft durch die Nässe
„allein in so aufgeweichten Zustand versetzt worden, dass
„sie durch Abspülen mit Wasser vollständig hätte entfernt
„werden müssen, und hätte ein Theilchen auch dann noch
„getrotzt, so wäre es der Einwirkung der Hitze unterlegen.
„Kurz, auch bei den möglichst günstigen Voraussetzungen
„war an die Erhaltung einer vier Tage vor der Auffindung
„an den Hammer gebrachten Blutspur nicht zu denken,
„und daher auch von der Untersuchung der oben beschrie-
„benen äusserlich einem Blutfleck gleichenden Spur an der
„Seitenfläche des Hammers kein Ergebniss zu erwarten.
„Hieraus folgt von selbst, dass wenn auf der einen Seite
„ein positives Resultat der Untersuchung nicht zu gewärti-
„gen war, auf der anderen Seite die constatirte Abwesen-
„heit von Blut auf dem Hammer nicht die mindeste Bürg-
„schaft leistet, dass nicht vorher grosse Blutmengen an
„demselben vorhanden gewesen. Was die an uns gestellte
„Nebenfrage betrifft, ob sich aus dem dermaligen Zustand
„des Hammers ein Schluss auf die Dauer seines Verweilens
„im Dünger machen lasse, so lässt sich nur so viel aussagen,
„dass die verhältnissmässig geringe Berostung des Hammers
„und die hauptsächliche Beschränkung des Rostes auf die
„rauhen Stellen desselben nicht annehmen lassen, dass der-
„selbe Monate oder noch länger im Dünger verweilt habe.
„Eine genauere Begränzung der Zeit auf Tage ist nicht
„möglich.

„Nach diesen nothwendigen Vorerörterungen gehen wir
„nun zur Darlegung der Ergebnisse unserer mikroskopisch-
„chemischen Untersuchung der fraglichen Flecke über.

A. Untersuchung der auf der Schmiege vorhandenen Flecken.

„a. Auf einen der auf der Unterseite des längeren
„einschlagbaren Schmiegenarmes befindlichen langausgezo-
„genen dunkelkirschrothen Fleck wurde ein Tropfen einer
„mässig concentrirten Kochsalzlösung gebracht und einige
„Zeit ruhig damit in Berührung gelassen, wobei der rothe
„Flecken sichtlich erblasste und dafür die überstehend

„Flüssigkeit eine deutliche röthliche Färbung annahm. „Hierauf wurde die Flüssigkeit mit einem sorgfältig gerei„nigten Glasstäbchen und nach vorherigem Umrühren auf „der Schmiege möglichst vollständig auf die Objectplatte „des Mikroskops gebracht, dazu die durch leises Schaben „der befeuchteten Schmiegenstelle mit einem reinen Messer „gewonnene Masse gefügt und nun das Präparat einer ge„nauen Durchmusterung unterworfen. Es zeigten sich in „demselben zahlreiche, unregelmässig begrenzte, kleinere „und grössere dünne Schichten des Holzzellgewebes, offen„bar durch das oberflächliche Schaben von der Schmiege „abgeschält. Auf diesen fanden sich in nicht geringer An„zahl kleine runde oder länglich verzerrte, scharfcontourirte „Scheiben, auf deren jeder eine zweite innere, der äusseren „concentrisch verlaufende, vollständig in sich geschlossene „oder auf einer Seite deutlich hervortretende Contour be„merkbar war. Diese Scheiben stimmten in ihrem Aus„sehen und ihrer Grösse so vollständig mit *aufgetrockneten „farbigen Blutkörperchen von Menschen oder Säugethieren* überein, „dass an ihrer Identität mit solchen kein Zweifel aufkom„men konnte. Die Ueberzeugung von dieser Identität wurde „durch den Umstand befestigt, dass an dem unter b. zu be„sprechenden, mit Essigsäure behandelten, sonst entsprechen„den Probeobject diese Körperchen nicht wahrnehmbar wa„ren. Ein weiteres mikrochemisches Reagiren auf dieselben „war ihrer geringen Anzahl wegen nicht mit irgend welcher „Zuverlässigkeit ausführbar, aber auch durchaus nicht un„entbehrlich zur Constatirung der ausgesprochenen Deutung. „*Farblose Blutkörperchen* konnten bei der speciellsten Durch„musterung in diesem Präparat nicht mit Sicherheit aufge„funden werden, ein negatives Resultat, welches erstens „bei der dichten Anhäufung von kleinen blassen Holzpar„tikelchen in allen Grössen und Formen in dem Präparat „nicht auffallen kann, zweitens aber auch bei dem positi„ven Auffinden farbiger Blutzellen nicht in Betracht kommt. „Zweifelhafte Körperchen, welche möglicherweise oder so„gar mit grosser Wahrscheinlichkeit als farbige Blutkör„perchen gedeutet werden konnten, wurden mehrere ge„funden.

„b. Einer der grösseren langen und mehrere kleine „Flecken von dem genannten Schmiegenarm wurden vor„sichtig mit einem sorgfältig gereinigten Messer auf eine „Glasplatte geschabt; dazu eine kleine Quantität fein ge„pulverten Kochsalzes gebracht, die Masse mit einem Deck„plättchen bedeckt und darauf von concentrirter Essigsäure „mittelst eines Glasstäbchens soviel hinzutreten gelassen, „bis der ganze Raum unter dem Deckplättchen von Flüs„sigkeit gerade erfüllt war. Eine hierauf vorgenommene „vorläufige mikroskopische Betrachtung zeigte zahlreiche „rothe, offenbar von den Rändern aus in Lösung begriffene „unregelmässig begrenzte Flecken, theils frei, theils auf „den ebenfalls zahlreich beigemengten feinen Holzlamellen „haftend; Formelemente, welche wie die unter a. beschrie„nen für Blutkörperchen anzusehen gewesen wären, waren „nicht wahrnehmbar. Es wurde sodann über einer kleinen „Gasflamme die Glasplatte vorsichtig bis nahe zum Kochen „der Flüssigkeit des Präparates erhitzt und damit so lange „fortgefahren, bis dieselbe vollständig verdunstet war, end„lich zu der wieder erkalteten Masse Wasser zufliessen ge„lassen. Die mikroskopische Besichtigung zeigte nun spar„same, aber vollkommen deutliche, charakteristische *dunkel„braunrothe Krystallplättchen von rhombischer Form*, welche auf „den ersten Blick die genaueste Uebereinstimmung mit den „als vollgültige Zeugen für Blut zu betrachtenden *Hämin„krystallen* zeigten. Nach Zusatz von Aetzkalilauge waren „dieselben einige Zeit darauf verschwunden, eine Thatsache, „welche ihre Häminnatur weiter documentirt.

„In Angesicht dieser bestimmten Ergebnisse wurde eine „weitere Prüfung der auf der Schmiege befindlichen Flecken „nicht für nöthig erachtet.

B. Untersuchung der auf dem Rock befindlichen Flecken.

„a. Es wurde auf einen der grösseren auf dem rech„ten Brusttheil des Rockes befindlichen Flecken ein Tropfen „Kochsalzlösung gebracht, derselbe einige Zeit damit in „Berührung gelassen, und dann mit einem Glasstab die „aufgeweichte Masse auf die Objectplatte des Mikroskops „gebracht. Die gewissenhafteste Durchsuchung des Präpa-

„rates liess in demselben unter den zahlreichen röthlichen „und farblosen Massen von allen Grössen und Formen, „welche das Sehfeld erfüllten, nicht ein einziges Gebilde „wahrnehmen, welches mit voller Sicherheit als farbiges „Blutkörperchen hätte gedeutet werden können, wenn auch „sehr zahlreiche zweifelhafte Formbestandtheile, welche mit „grosser Wahrscheinlichkeit für verschrumpfte Blutkörper- „chen gehalten werden konnten. Dafür wurden drei sphä- „rische, farblose, mattgranulirte Körperchen gefunden, welche „in ihrem Aussehen, Grösse und sonstigem Verhalten so voll- „kommen mit *farblosen Blutkörperchen* übereinstimmten, dass „sie mit Sicherheit als solche aufgefasst werden konnten. „Eines derselben liess auch noch durch seine Hülle einen „runden excentrisch gelegenen Kern genau in der Weise, „wie diess bei vielen jener Blutelemente der Fall ist, hin- „durchschauen. Dass dieselben nicht etwa als Eiter- oder „Schleimkörperchen, welche genau dieselbe Beschaffenheit „haben, gedeutet werden durften, ging mit Sicherheit aus „ihrer Seltenheit hervor. Aus eingetrockneten Eiter- oder „Schleimtropfen, welche durch Beimengung von Blut leicht „roth gefärbt erscheinen können, lassen sich durch Auf- „weichen stets grosse Mengen jener Körperchen darstellen.

„b. Ein zweiter vom linken Rockschoss durch vor- „sichtiges Abschaben auf eine Glasplatte übertragener Fleck „wurde genau in der oben unter A, b beschriebenen Weise „behandelt. Unter dem Mikroskop zeigten sich sodann „ausser unwesentlichen Gebilden, worunter viele Fasern „des Tuches, zahlreiche Gruppen kleiner dunkelbraunrother „eckiger Körnchen und Plättchen von offenbar krystallini- „scher Beschaffenheit, obwohl ihrer Kleinheit und Unregel- „mässigkeit wegen eine genaue Auffassung der Form nicht „möglich war. Da dieselben auf Zusatz von Aetzkalilauge „allmählich verschwanden und stellenweise ihre Auflösung „unter Umwandlung der rothen Farbe in eine grüne direct „gesehen werden konnte, war jeder Zweifel gegen ihre „Auffassung als *Häminkrystalle* beseitigt.

„Es wurde somit auch hier die Anstellung weiterer „Proben als überflüssig erkannt.

C. Untersuchung der an dem Hammerkopf (6) wahrnehmbaren Flecken.

„Wie bereits im Eingang bei Beschreibung des äusse-
„ren Ansehens der Flecken bemerkt, konnte an dem Ham-
„mer, selbst ohne Berücksichtigung der jede Hoffnung auf
„Erfolg vereitelnden Umstände, höchstens von einer nähern
„Untersuchung des an der einen Seitenfläche wahrnehm-
„baren kleinen kirschrothen, schwach glänzenden Fleckes
„die Rede sein. Erinnert man sich aber der oben bespro-
„chenen Schicksale des Hammers, so musste man auch für
„diesen Fleck die Aussicht auf Ausweisung als Blutflecken
„aufgeben oder sich entschliessen, wenn seine Blutnatur
„sich ja herausstellen sollte, die bestimmte Vermuthung
„auszusprechen, dass dieses Blut erst nachträglich nach dem
„Düngeraufenthalt, Abspülen und Trocknen des Hammers
„auf irgend eine Weise daran gelangt sein möchte. Alle
„übrigen Flecken trugen so unverkennbar, besonders deut-
„lich bei Befeuchtung mit Wasser, das Gepräge einfacher
„Rostflecken, dass wir von der völlig nutzlosen Unter-
„suchung derselben absahen. Jenen einen zweideutigen
„Fleck befeuchteten wir mit Salzwasser, worauf sich augen-
„blicklich die ursprünglich kirschrothe dunkle Farbe in
„entschiedene helle Rostfarbe verwandelte. Die auf eine
„Glasplatte übertragene Flüssigkeit zeigte zahllose kleine
„rothe Partikelchen ohne bestimmte Form, an denen sich
„weder ein optisches noch ein chemisches Merkmal nach-
„weisen liess, welches erlaubt hätte, sie als farbige Blut-
„körperchen zu betrachten.

„Auf die im Vorstehenden erörterten Ergebnisse unse-
„rer Untersuchung gründen wir nach bestem Wissen und
„Gewissen den gutachtlichen Ausspruch,

„dass die an der Schmiege und dem Rocke wahrnehm-
„baren braunrothen Flecken mit voller Sicherheit als Blut-
„flecken zu betrachten sind, ohne dass sich entscheiden
„lässt, ob dieselben aus menschlichem oder Thierblut be-
„stehen, dass dagegen an den übrigen uns zur Unter-
„suchung übergebenen Gegenständen Blutspuren von uns
„nicht aufgefunden worden sind.

„Es gründet sich unser Ausspruch in Betreff der Flecken „am Rock und an der Schmiege auf die mit Sicherheit „nachgewiesene Gegenwart theils farbiger, theils farbloser „Blutzellen, und die gelungene Darstellung von Hämin-„krystallen aus der Substanz der Flecken.

„Des Weiteren berechtigt uns die runde oder in feine „Linien ausgezogene, scharf umschriebene Form, sowie die „ausserordentliche Kleinheit der in Rede stehenden Flecken „zu dem bestimmten Ausspruch,

„dass dieselben in keinem Fall durch Anwischen von „Blut an die betreffenden Gegenstände gebracht sein kön-„nen, sondern unzweifelhaft durch Anspritzen*).

„Nur jener eine im Eingang beschriebene, auf der Ober-„seite des einschlagbaren langen Schmiegenarms befindliche „diffuse Fleck kann möglicherweise durch Angreifen der „Schmiege mit blutiger Hand, eben so gut aber auch durch „nachträgliches Angreifen eines vorher an die Schmiege „gespritzten Tropfens entstanden sein."

Das gewöhnliche chemische Verfahren zur Erkennung von Blut gründet sich bekanntlich auf die Ausziehung der verdächtigen Flecken mit Wasser und die Aufsuchung von Eiweiss in der Lösung durch Erhitzen, Kaliumeisencyanür, Gerbsäure, Millon's Quecksilberreagens u. s. w. Die Methoden, welche auf die Nachweisung einzelner im Blute vorkommender Elemente, wie Stickstoff oder Eisen, gegründet sind, können natürlich nur eine sehr beschränkte Anwendung finden und werden schwerlich in irgend einem Falle ein völlig entscheidendes Resultat geben. Wie leicht aber auch das erstgenannte Verfahren, selbst in Verbindung mit einer oberflächlichen mikroskopischen Untersuchung, zu Täuschungen führen könnte, davon habe ich Gelegenheit gehabt mich in folgendem Falle zu überzeugen.

*) Eine zur Beurtheilung des Falles wichtige Thatsache. Das Gericht hatte mit Bezug darauf die Frage gestellt: auf welche Weise die etwa vorhandenen Blutspuren an die gedachten Gegenstände gebracht worden seien, ob namentlich durch Daranspritzen oder Daranwischen.

Eine im Dorfe Hopfgarten bei Borna in Sachsen (Kreisdirections-Bezirk Leipzig) im Armenhause wohnende Frau wurde, mit schweren Kopfverletzungen, im Walde erschlagen gefunden. Der Leichnam war bei der Auffindung bereits in Verwesung übergegangen. Der Verdacht des Mordes richtete sich auf ein Individuum, welches neben der Ermordeten in dem erwähnten Armenhause wohnte, und mehrere Umstände machten es wahrscheinlich, dass der Mord in diesem Hause selbst oder in dessen unmittelbarer Nähe geschehen und der Leichnam der Ermordeten von da nach der Stelle geschafft worden sei, wo er gefunden wurde. Im Hause selbst, an den Kleidern des Angeschuldigten und an eisernen Werkzeugen (Beilen und Hämmern) in seinem Besitze wurde nach Blutspuren gesucht, aber die sorgfältigste mikroskopisch-chemische Untersuchung der vorgefundenen irgend verdächtigen Flecke liess kein Blut erkennen. Dagegen zeigte sich vor dem Hause am Boden, längs der Mauer zwischen dieser und dem Wasserabfalle vom niedrigen Dache des Hauses eine rothe Färbung, wie von eingetrocknetem Blute, in einer Ausdehnung von mehreren Fuss Länge und etwa einem halben Fuss oder mehr Breite. Ein Theil der anscheinend stark blutgetränkten Erde war sofort nach der Auffindung von Gerichtswegen abgegraben und zur Untersuchung aufbewahrt worden. Als ich im October v. J. während eines Regens die Stelle besuchte, fand ich noch viel des vermeintlichen Blutes, das eine grössere Lache gebildet zu haben schien. Aber das Ansehen desselben war so frisch und der Geruch so wenig faulig, dass diese Umstände es wenigstens sehr zweifelhaft erscheinen liessen, dass das vermeintliche Blut zu dem im Sommer, mehrere Monate vorher begangenen Morde in Beziehung stehen könne. Die Masse war gallertartig und genau von der Farbe des geronnenen Blutes. Schon einmal früher hatten die Gerichtspersonen ebenfalls bei Regenwetter das vermeintliche Blut von gleichem Ansehen gefunden, während es bei trocknem Wetter nicht auffallend sichtbar gewesen war. Insekten waren von der Masse nicht angezogen worden, während Blut von solchen bekanntlich begierig gesucht wird. Diese Umstände, wenn sie auch

die Möglichkeit nicht ausschlossen, dass die Masse Blut sei oder solches enthalte, liessen mich an ein vegetabilisches Erzeugniss um so mehr denken, als auch ein grüner offenbar vegetabilischer Schleim sich neben dem vermeintlichen Blute fand.

Sowohl die früher aufgehobene als die später von mir selbst entnommene Masse wurden mir zugesendet. Ich erhielt sie im getrockneten Zustande mit einem Theile des Lehmbodens, worauf sie gefunden worden war. Sie sah aus wie Blut, das auf Lehmboden eingetrocknet ist, nur erschien die Farbe etwas mehr kirschroth als braunroth. Ich unterwarf sie zunächst der mikroskopischen Prüfung, nachdem ich sie mit Salzwasser aufgeweicht hatte, um wo möglich Formelemente des Blutes darin zu entdecken. Sie zeigte auf den ersten Blick eine überraschende Aehnlichkeit mit frischem Blut. Da nun aber Blutkörperchen unter den Umständen, welchen die Masse ausgesetzt gewesen war, namentlich durch den Regen, nothwendig hätten zerstört werden müssen, so war es klar, dass die beobachteten runden Körperchen, so gross ihre Aehnlichkeit mit Blutkörperchen war, solche nicht sein konnten. Es mussten Zellen einer Alge sein, als welche sie sich namentlich durch einen granulösen Inhalt charakterisirten, der bei genauerer Betrachtung hervortrat. Mit Essigsäure nach Brücke's Verfahren behandelt, gab denn auch die Masse keine Häminkrystalle. Die Zellen veränderten dabei ihr Ansehen nicht wesentlich, nur nahmen sie eine mehr violette Farbe an; bei Wiederholung aber der Behandlung mit Essigsäure verschwand diese und die Zellen vergrösserten ihr Volum. Herr Prof. Mettenius, welchem ich den Fall mittheilte, bestimmte die Alge als *Porphyridium cruentum Nägeli, syn. Palmella cruenta Ag.* und setzte mich durch Exemplare von andern Fundorten in den Stand, von der vollständigen Identität des vermeintlichen Blutes mit dieser Alge mich zu überzeugen. In den botanischen Werken wird auf die Aehnlichkeit des *Porphyridium cruentum* mit geronnenem Blute hingewiesen, worauf sich auch ihr Name bezieht. Es scheint aber, dass sie bei Untersuchungen auf Blut in forensischen Fällen niemals in Betracht gekommen ist. Sie verdient in-

dessen die Beachtung dabei in hohem Grade, denn nicht allein ihr Ansehen ist dem des Blutes ähnlich, sondern auch ihr chemisches Verhalten zeigt eine gewisse Uebereinstimmung mit dem des Blutes, welche möglicherweise zu Missgriffen führen könnte.

Was zunächst die mikroskopische Aehnlichkeit betrifft, so ist es allerdings nur der erste Anblick, welcher täuschen kann; bei Vergleichung der Zellen der Alge mit Blutkörperchen erkennt man sogleich bedeutende Verschiedenheiten. Ein Hauptunterschied ist der, dass die Algenzellen kuglig, nicht scheibenförmig sind wie die Blutkörperchen; ferner werden erstere durch Wasser nicht verändert, während die Blutkörperchen dadurch in ihrer Form sich ändern. Die Grösse der Algenzellen ist nicht immer gleich, meist habe ich die getrockneten und wieder aufgeweichten Zellen eben so gross oder etwas kleiner als menschliche Blutzellen gefunden. Die Farbe der Zellen des *Porphyridium* erscheint meist violettröthlich, doch habe ich sie mehrmals, besonders wenn sie mit Wasser in Berührung gewesen waren, gelblich, nahe von der Farbe der Blutkörperchen, endlich aber auch fast farblos gefunden. Meist erscheinen sie schärfer und dunkler contourirt als die Blutzellen und blass granulirt. Am ähnlichsten erscheinen sie Blutzellen, wenn ihr Inhalt sich etwas von der Zellmembran zurückgezogen hat, wo oft — sogar nach dem Urtheile eines geübten Physiologen — täuschend das Bild der centralen Depression der Blutzellen entsteht; aber selbst in diesem Zustande unterscheidet sie sehr bestimmt der Umstand von den Blutzellen, dass der freie Raum ganz farblos und durchsichtig, die centrale Kugel aber in der Regel dunkelroth erscheint. Ist ferner dieser Zustand eingetreten, so tritt oft der dunkle Inhalt als compacte Kugel aus der Hülle heraus, die farblos und leer zurückbleibt.

Als die getrocknete Alge von Hopfgarten mit Wasser sowie mit verdünnter Kochsalzlösung übergossen wurde, färbten sich diese Flüssigkeiten röthlich. Die Farbe war zwar mehr rosenroth als die der Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen von eingetrocknetem Blut mit kaltem Wasser erhält, im Ganzen aber die Erscheinung der bei Be

handlung von Blutflecken mit Wasser sehr ähnlich. Getrocknete Exemplare — freilich nur sehr geringe Mengen — gaben mir die rothe Färbung nicht, im Uebrigen aber zeigte der Auszug dieselben Eigenschaften. Es giebt nämlich die Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen der Alge mit Wasser erhält, *alle Reactionen einer verdünnten Eiweisslösung, wie man sie durch Ausziehen von getrocknetem Blut mit Wasser erhält.* Beim Erhitzen entfärbt sie sich und wird opalisirend; mit Kaliumeisencyanür, Millon's Reagens, und Gerbsäure giebt sie wesentlich dieselben Reactionen wie ein wässriger Auszug von getrocknetem Blut, der den gleichen Grad der Opalescenz beim Erhitzen annimmt. Aus Mangel an Material habe ich meine Versuche über das chemische Verhalten der Alge nicht weiter ausdehnen können, aber das Angeführte genügt, um zu zeigen, wie wenig sicher die Grundlage ist, auf welcher die gewöhnlichen Untersuchungsweisen von vermeintlichen Blutflecken beruhen. *Glücklicherweise macht die Brücke'sche Probe jede andere vollkommen entbehrlich.* Es können Fälle vorkommen, in welchen sie ihre Dienste versagt, in solchen wird aber gewiss auch keine andere zu einem irgend sichern Ergebnisse führen, es sind diess die schon im Eingange angedeuteten Fälle, in welchen das Blut entweder chemische Veränderungen erlitten hat, durch welche der Farbstoff zerstört oder unlöslich geworden ist, oder diejenigen, in welchen es durch Ausziehen mit Wasser seines Farbstoffs völlig beraubt worden ist.

Als der schwierigste Fall bei Untersuchungen auf Blut hat immer und mit Recht der gegolten, dass mit Blut getränkte Erde zur Untersuchung vorliegt. Bekanntlich nehmen nach H. Rose's Versuchen*) frischgefälltes Eisenoxyd und frischgefällte Thonerde das Blutroth aus seiner wässrigen Lösung auf und selbst gepulverter Thon entzieht einer verdünnten Lösung von Blutroth, nicht aber einer concentrirten, nach längerer Zeit Blutroth. Ebenso nimmt Eisenrost Blutroth auf und verbindet sich damit so, dass es sich durch Wasser nicht wieder ausziehen lässt. Bei Wieder-

*) Dies. Journ. LXII, 513.

holung von Rose's Versuchen über die Absorption des Blutroths durch frischgefälltes Eisenoxyd und Thonerde habe ich gefunden, dass die getrockneten Verbindungen dieser Oxyde mit Blutroth von concentrirter Essigsäure nicht gelöst werden und demnach *keine Häminkrystalle geben.*

Zufolge dieses Verhaltens des Blutroths zu Eisenoxyd und Thonerde sind also Fälle denkbar, in welchen sich aus blutgetränkter Erde durch Wasser kein Blutfarbstoff ausziehen und überhaupt das Blut durch die Brücke'sche Probe nicht nachweisen liesse. Solche Fälle möchten indessen doch nur selten und nur unter ganz besondern Umständen vorkommen. Ich habe sowohl sandigen als thonigen Boden, sowie humusreiche Gartenerde, feucht sowohl als trocken, mit grösseren und geringeren Mengen von Blut getränkt und trocknen lassen. Sie gaben sämmtlich bei Behandlung mit Wasser röthliche oder bräunliche Auszüge, in denen Blutroth leicht durch die Brücke'sche Probe nachgewiesen werden konnte. Ebenso habe ich auf rostigem Eisen eingetrocknetes Blut auch nachdem es mit Wasser wieder aufgeweicht und nochmals auf dem Eisen eingetrocknet war, selbst ohne vorherige Ausziehung mit Wasser, sofort durch die Brücke'sche Probe zweifellos nachweisen können, wenn auch in diesem Falle bei der fast vollkommenen Uebereinstimmung der Farbe des Eisenrostes mit den Häminkrystallen, diese etwas schwerer neben den unregelmässig eckigen Partikelchen des Eisenrostes zu erkennen waren. Wo die Menge des Materials es gestattet, möchte es deshalb immer rathsam sein, dasselbe zunächst mit Wasser auszuziehen und den Auszug zu prüfen, wie es Brücke vorschreibt. Wenn mit Blut getränkte Erde oder Eisenrost wiederholt mit Wasser in Berührung kommen, z. B. von Regen getroffen werden, so mag wohl der Fall eintreten, dass das Blutroth durch Wasser nicht mehr ausgezogen wird. Aber auch in diesem Falle kann die Brücke'sche Probe noch ein entscheidendes Resultat geben, vorausgesetzt, dass die Menge des zur Untersuchung vorliegenden Materials nicht zu gering ist. Rose schlägt vor, in derartigen Fällen die Erde mit Kalilauge auszuziehen und zu versuchen, ob durch den Dichroismus der Lösung,

die bei nicht zu starker Verdünnung im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden roth erscheint, Blut erkannt werden könne oder, bei humusreicher Erde, die eine braungefärbte Lösung giebt, die alkalische Lösung mit Chlorwasser zu versetzen, wobei sich bei Anwesenheit von Blutroth weisse Flocken ausscheiden. Ich habe nun gefunden, dass diese Flocken, nach dem Trocknen der Brücke'schen Probe unterworfen, Häminkrystalle oder wenigstens ihnen ähnliche schwarzrothe, fast undurchsichtige Krystalle liefern, die sofort das Blutroth erkennen lassen. Diese Krystalle unterscheiden sich von den gewöhnlichen Häminkrystallen dadurch, dass sie nicht wie diese deutlich rhombische durchsichtige Platten, sondern stäbchenförmige Aggregate von prismatischen Krystallen sind. Sie geben sich als solche sogleich dadurch zu erkennen, dass sie an den Enden oft wie ausgefasert, ja besenförmig erscheinen, so dass die Individuen einzeln sichtbar sind. Die meisten bilden feine Nadeln, an denen aber keine regelmässige Zuspitzung zu erkennen ist. Weil sie nicht blos Plättchen, sondern verhältnissmässig dicke Massen bilden, erscheinen sie undurchsichtig. Aber dieser Umstand bedingt auch, dass eine gleiche Masse der Substanz nicht so zahlreiche Krystalle bildet als das gewöhnliche Hämin. Gegen Kali verhalten sie sich wie das Hämin, d. h. sie werden davon aufgelöst. Dieselben Krystalle bilden sich auch, wenn man nach Berzelius' Vorschrift dargestelltes Blutroth in Kali löst, die Lösung mit Chlorwasser versetzt und die entstehenden weissen Flocken nach Brücke's Methode mit Essigsäure und etwas Chlornatrium behandelt.

In Bezug auf die Brücke'sche Probe will ich schliesslich noch anführen, dass sich dieselbe für die meisten Fälle noch etwas vereinfachen lässt. Bei dem von Brücke angegebenen Verfahren ist immer ein sehr sorgfältiges Durchmustern des mikroskopischen Objects erforderlich, um die vielleicht sparsam vorhandenen Krystalle zu finden. Bringt man, wie Funke und ich es in der oben angeführten Untersuchung gethan haben, das Object mit etwas Chlornatrium auf den Objectträger, bedeckt mit einem Deckplättchen, fügt Essigsäure hinzu, dampft zur Trockne ab

und lässt schliesslich Wasser hinzutreten, so werden ebenfalls die gebildeten Krystalle von der Stelle, wo sie sich zunächst gebildet haben, hinweggespült und sind nicht immer leicht zu finden. Ich bringe deshalb das Object, welches auf seine Fähigkeit, Häminkrystalle zu bilden, untersucht werden soll, sei es eingedampfter Blutauszug, oder etwas von einem vermeintlichen Blutflecken, so weit er sich mit dem Messer abnehmen liess, in fester Form nebst einer Spur Chlornatrium auf den Objectträger, bedecke es mit einem Deckplättchen, lasse einen Tropfen concentrirter Essigsäure mittelst eines Glasstäbchens hinzutreten und bringe den Punkt, wo die feste Substanz liegt, unter das Mikroskop. Ist nichts Krystallinisches wahrzunehmen, so erwärme ich jetzt den Objectträger vorsichtig über einer kleinen Gas- oder Spiritusflamme, so dass keine heftige Bewegung in der Masse eintritt, lasse aber nicht zur Trockne verdampfen, sondern ersetze nöthigenfalls die Flüssigkeit, wenn sie so weit verdampft ist, dass ihre Grenze zu nahe an das Object kommt, und beobachte dann von Zeit zu Zeit nach vorherigem Abkühlen, ob sich Häminkrystalle gebildet haben. Diese finden sich nun ganz nahe der Stelle, wo das Object zwischen den Glasplatten lag, und sind deshalb sehr leicht zu finden. Behandelt man auf diese Weise ein Körnchen von getrocknetem Blut, das kaum noch dem kurzsichtigen oder dem mit der Lupe bewaffneten normalen Auge sichtbar ist, so kann man die Einwirkung der Essigsäure und die Bildung der Häminkrystalle allmählich fortschreiten sehen. Die dunkle Masse entfärbt sich vom Rande her, dieser, indem er immer durchsichtiger und blasser gefärbt wird, erfüllt sich mit kleinen Krystallen, und rings um denselben wimmelt Alles von kleinen rhombischen Plättchen, die je nach ihrer Dicke mehr oder weniger durchsichtig, gelbbräunlich oder röthlichgelb erscheinen. Bei weiterer Erwärmung vermehren und vergrössern sich die Krystalle, während der Kern der Masse, aus welchem sie entstanden, sich entfärbt. Eine 240—250 fache Linearvergrösserung ist die passendste für dergleichen Versuche.

II.

Bemerkungen zu der Frage, ob Ammoniak im Harn enthalten ist.

Von

W. Heintz.

In der Würzburger medicinischen Zeitschrift Bd. 1 und Bd. 2 ist die Frage, die in der Ueberschrift enthalten ist, von Herrn Bamberger und mir in Form eines wissenschaftlichen Streites besprochen worden und dabei von mir der Beweis geführt, dass wirklich gebundenes Ammoniak im Harn enthalten ist. Diess hat Herr Bamberger zwar zuletzt anerkannt, aber doch Bemerkungen über meine Beweisführung gemacht, die ich nicht unerwidert lassen kann. Durch die Ueberschrift aber und die Einleitung zu seiner letzten Notiz hat er mir die Aufnahme meiner Erwiderung in die oben genannte Zeitschrift abgeschnitten und so sehe ich mich genöthigt, einen andern Boden für dieselbe zu suchen.

Um die Frage den Lesern dieser Zeitschrift klar darzulegen, sei es mir gestattet, die letzte Notiz des Herrn Bamberger hier folgen zu lassen, und die Bemerkungen, durch welche ich seine Ansicht schon in meinen in der Würzburger medicinischen Zeitschrift abgedruckten Entgegnungen widerlegt zu haben glaube, oder durch welche ich sie noch ferner zu widerlegen hoffe, in Form von Anmerkungen beizufügen.

Herrn Bamberger's letzte Notiz führt den Titel: *„Schlussbemerkungen über die Frage von dem Ammoniakgehalt des normalen Harns von H. Bamberger"* und lautet:

„Nachdem sowohl mein geehrter Herr Gegner als ich selbst in der genannten Frage wiederholt das Wort ergriffen und ihre Gründe dargelegt haben, dürfte eine weitere Discussion kaum im Interesse unseres Leserkreises sein. Doch will ich mir erlauben, in übersichtlicher und, wie ich mir schmeichle, unpartheiischer Weise die beiderseitigen

Argumente und den augenblicklichen Standpunkt der Frage zu skizziren, hierbei noch dasjenige anfügend, was ich gegen den letzten Aufsatz des Hrn. Prof. Heintz bemerken zu können glaube.

Wiederholte Beobachtungen, wo sich bei wichtigen Krankheitszuständen (so in einem Falle von Pemphigus, in mehreren von M. Brightii u. s. f.) in einem Harne, der rothes Lakmuspapier bläute und sich offenbar nicht in dem gewöhnlichen Zustande von Harnstoffzersetzung befand, Ammoniak entweder in freiem Zustande oder als kohlensaure Verbindung vorfand, so wie die bekannten Angaben von Richardson, dass in normalem Blute freies Ammoniak vorhanden sei, veranlassten mich nochmals, darüber Untersuchungen vorzunehmen, ob sich Ammoniak als normaler Bestandtheil im Harn fände. War diess der Fall, so würde diess nicht nur eine weitere Wahrscheinlichkeit für die Richardson'sche Ansicht gegeben haben, sondern es würde auch die klinische Bedeutung dieses Körpers eine wesentlich andere und zwar geringere geworden sein, während man bis jetzt der Ansicht ist, dass selbst Spuren von Ammoniak sich nur bei wichtigen Störungen im frischen Harne finden.

Doch sind es nur die flüchtigen Ammoniakverbindungen, denen man bisher eine solche pathologische Wichtigkeit beizulegen gewohnt war, wiewohl man möglicherweise hierin Unrecht hat. Demnach waren meine Untersuchungen auch vorzugsweise hierauf berechnet und gaben bezüglich der Gegenwart solcher flüchtiger Ammoniakverbindungen ein total negatives Resultat, welches durch die mir erst später bekannt gewordenen Untersuchungen Planer's über die Harngase bestätigt wurde.

Dass möglicherweise auch nicht flüchtige Ammoniakverbindungen im Harn zugegen sein konnten, war mir hierbei keineswegs entgangen, allein da diese bisher das pathologische Interesse noch in keiner Weise erregt hatten, so hatte ich hierauf nur nebenher Rücksicht genommen und in dieser Beziehung nur einen Versuch vorgenommen, dem ich aber, wie ich diess später auch ausdrücklich erklärte, durchaus keinen entscheidenden Werth beilegte.

Ich kam demnach zu dem Schlusse, dass Ammoniak im normalen Harn auch spurenweise nicht vorhanden sei, und habe hierbei nur den Verstoss begangen, nicht ausdrücklich zu bemerken, dass es sich hierbei blos um freies oder kohlensaures Ammoniak handle, wiewohl ich annehmen konnte, dass diess aus der ganzen Darstellungsweise und der Beschreibung der angewandten Methoden ohnediess hervorging *).

*) In seiner ersten Notiz (Würzburger medicinische Zeitschrift Bd. 1, S. 146) sagt Herr Prof. Bamberger, nachdem er nur Versuche angestellt hat, die *flüchtige* Ammoniakverbindungen nachzuweisen im Stande sind: „Durch diese Versuche glaube ich mich mit voller Sicherheit davon überzeugt zu haben, dass Ammoniak im normalen Harn auch nicht einmal spurweise vorhanden sein könne, viel weniger in solcher Menge, wie Neubauer *) es gefunden zu haben behauptet, da die Hämatoxylinprobe noch ein zehnmal geringeres Quantum als Neubauer's Minimum mit voller Sicherheit erkennen lässt. Wie aber, wird man fragen, lässt sich dann Neubauer's Beobachtung, an deren Richtigkeit ich selbst nicht im mindesten zweifle, erklären? Es ist mir im höchsten Grade wahrscheinlich, und ich erinnere hierbei an die anfangs mitgetheilten Erfahrungen mit Platinchlorid, dass der Ammoniakgehalt der Laboratoriumluft diesen Irrthum verschuldet hat. Neubauer machte die quantitative Bestimmung des Ammoniaks im Harn nach der Methode von Schlösing. Hierbei wird bekanntlich der mit Kalkhydrat versetzte Harn neben einer bestimmten Quantität Normalschwefelsäure 48 Stunden oder noch länger unter einer mit Quecksilber abgesperrten Glasglocke stehen gelassen. Der von Ammoniak nicht gesättigte Antheil der Säure wird dann mit Normalkalilauge zurücktitrirt und dadurch die Menge des absorbirten Ammoniaks gefunden. — Es ist nun klar, dass, wenn die Luft des Laboratoriums Ammoniak enthält. und diess wird gewiss immer der Fall sein, auch die Luft unter der Glasglocke trotz der Sperrflüssigkeit davon nicht frei sein kann, und ebenso wenig ist daran zu zweifeln, dass die Säure dasselbe absorbiren wird. Nur in dieser Weise ist es mir erklärlich, wie Neubauer so beträchtliche Mengen Ammoniak im Harn scheinbar finden konnte." — Man sieht, dass Herr Prof. Bamberger durch seine Versuche die aus denen von Neubauer gezogenen Schlüsse widerlegt zu haben glaubt. Letztere Versuche aber sind auf Nachweisung *gebundenen* Ammoniaks gerichtet, während erstere höchstens dazu dienen können, mit den Wasserdämpfen flüchtige Ammoniakverbindungen zu entdecken. Ob daher Herrn Bamberger's Anführung gerechtfertigt ist, „er hätte annehmen können, dass aus seiner ganzen Dar-

*) Dies. Journ. LXXXIII, 117.

Hierdurch fühlte sich Hr. Prof. Heintz, der bereits früher diese Frage in entgegengesetztem Sinne beantwortet hatte, zu einer Entgegnung veranlasst, in der er den Beweis führte, dass aus normalem Harn durch Fällen mit Platinchlorid ein ammoniakhaltiger Niederschlag gewonnen werden könne, nach einer Methode, welche die von mir angeführte Möglichkeit, das Ammoniak könne hierbei aus der Luft aufgenommen werden, mindestens nur in höchst beschränktem Maasse zuliess. Ich replicirte hiergegen, dass gegen die volle Beweiskraft dieses Versuchs doch noch zwei Bedenken erhoben werden könnten, nämlich zunächst die nicht völlige Ausschliessung der ammoniakhaltigen Atmosphäre, dann aber besonders die Möglichkeit, dass der Ammoniak entwickelnde Platinniederschlag nicht durch Ammoniak als solches, sondern durch eines der sogenannten substituirten Ammoniake erzeugt sein konnte. Diese beiden Bedenken hat nun Herr Prof. Heintz, wie ich gern und bereitwillig gestehe, vollständig beseitigt; die Menge des erhaltenen Niederschlags beweist zur Genüge, dass es sich hier nicht blos um Aufnahme einer Spur Ammoniak aus der Luft handeln könne, sowie andererseits die Berechnung des Platingehalts des Niederschlags nach Abrechnung des dem Kalium zukommenden Antheils nur zu Ammoniak als solchem und nicht zu einem der bekannten substituirten Ammoniake passt.

Hiermit wäre wohl die Hauptfrage endgültig entschieden: freies oder kohlensaures Ammoniak findet sich in normalem Harne durchaus nicht, und wird daher wie bisher immer als eine höchst wichtige pathologische Erscheinung zu betrachten sein, dagegen findet sich im normalen Harne Ammoniak in Form einer nicht flüchtigen und bei der Siedhitze des Wassers nicht zersetzbaren Verbindung. Interessant wäre es, zu erfahren, mit welcher Säure dasselbe verbunden ist, und von noch grösserem Interesse, die Entstehungsweise desselben kennen zu lernen. In semiotischer

---

stellungsweise hervorginge, dass es sich bei seinen Versuchen nur um freies oder kohlensaures Ammoniak gehandelt habe“, überlasse ich getrost der Beurtheilung der Leser.

und pathologischer Beziehung dagegen scheint die Sache von keiner Bedeutung zu sein.

Allein noch eine andere Frage kam bei dieser Gelegenheit zur Sprache, die gleichfalls in mehrfacher Beziehung von Interesse ist, eine Frage, bezüglich welcher ich mich mit meinem geehrten Herrn Gegner nicht so leicht zu einigen im Stande bin, wie in der eben besprochenen. Derselbe hat mir nämlich den Vorwurf gemacht, ich habe in dem sauer reagirenden Destillat nach freiem Ammoniak gesucht, was doch nach chemischen Gesetzen unmöglich sei. Ich erwiderte, die Ursache der sauren Reaction sei noch lange nicht genügend bekannt, eine freie Säure sei nicht nachgewiesen, saures phosphorsaures Natron allein könne nicht die Ursache sein, weil normaler Harn ein saures Destillat liefere, es sei daher wohl möglich, dass Körper im Harn vorkommen, die, ohne Säuren zu sein, doch auf Lakmuspapier eine ähnliche Wirkung haben. Ich erwähnte als Beweis, dass es von der allgemeinen Regel der Reaction auf Pflanzenfarbstoffe auch Ausnahmen gebe*), das Jedem bekannte Factum, dass die Borsäure Curcumapapier bräunt**), ich könnte noch hinzufügen, dass es Körper giebt, die sich ganz wie Säuren verhalten, indem sie Basen sättigen und doch auf blaues Lakmuspapier nicht reagiren, wie z. B. das Cumarin***). Ich erwähnte ferner, dass Harne, die gleichzeitig auf rothes und blaues Lakmuspapier reagiren, unter pathologischen Verhältnissen nicht selten vorkommen, dass man auch bei normalem Harn, durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak, dasselbe erzielen könne, und dass, wenn

---

*) Von der Regel, dass Lakmuspapier röthende, von Schwermetallen freie Lösungen freie Säure enthalten, ist noch keine Ausnahme bekannt.

**) Der Process, der bei der Bräunung des Curcumapapiers durch Alkalien und Borsäure stattfindet, ist in seinem Wesen noch viel zu wenig bekannt, als dass es erlaubt wäre, denselben mit dem bei der Lakmusfärbung eintretenden zu vergleichen.

***) Aus meiner Deduction folgt, dass es Körper geben kann, die Verbindungen mit Basen eingehen und doch Lakmuspapier nicht röthen. Diess wird stets eintreten, wenn jene Körper [illegible] Säuren sind, als der Lakmusfarbstoff. Herr Bamberg[illegible] diese Thatsache nicht als Beweis gegen meine Ansicht[illegible]

man einen solchen Harn destillire, dann freies Ammoniak übergehe.

Hiergegen hat nun Herr Prof. Heintz in dem vorstehenden Aufsatz neuerdings remonstrirt*). Er beharrt darauf,

---

*) Meine Bemerkung, gegen welche sich Hr. Bamberger hier wendet, lautet: „In Betreff der ersten Behauptung sagt Herr Prof. Bamberger, dass freies Ammoniak in sauren Flüssigkeiten enthalten sein könne, sei ein Factum, das über allen Zweifel erhaben sei, und belegt diess durch den Versuch, dass durch Kochen eines bis zur genau neutralen Reaction mit Ammoniak versetzten Harns Dämpfe entwickelt werden, welche Hämatoxylin sofort intensiv färben. Diess letztere ist wirklich ein Factum und den Chemikern längst bekannt. Dessenungeachtet ist der Schluss, dieses abdestillirte Ammoniak sei im Harn im freien Zustande enthalten, nicht richtig. Kann man behaupten, dass, weil durch Kochhitze, ja selbst schon durch verminderten Luftdruck ein Theil des Kohlensäuregehalts des sauren kohlensauren Natrons ausgetrieben werden kann, dieser Theil desselben in dem Salze nicht chemisch gebunden sei? Oder ist die Annahme gerechtfertigt, dass, weil die alkalisch reagirende Lösung des sogenannten Phosphorsalzes in der Kochhitze selbst so viel Ammoniak ausgiebt, dass sie sauer wird, dieses Ammoniak darin im freien Zustande enthalten sei? — Gewiss nicht! Die erhöhte Spannkraft der Dämpfe ist es, welche bei höherer Temperatur die chemische Anziehung überwindet. Denn erst bei höherer Temperatur wird das bei niederer chemisch gebundene Ammoniak frei.

So verhält es sich nun gerade mit dem Harn. Es ist darin saures phosphorsaures Natron enthalten, das, wenn es mit Ammoniak gesättigt wird, in phosphorsaures Ammoniak-Natron übergeht, welches natürlich beim Kochen in saures phosphorsaures Natron und Ammoniak zerlegt wird. Das Destillat enthält in der That freies Ammoniak, welches auf Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes Bildung weisser Nebel veranlasst, welches rothes Lakmuspapier blau, Hämatoxylinlösung schön violettroth färbt. Der Rückstand in der Retorte reagirt sauer, hält aber immer noch Ammoniak zurück. Es verhält sich solcher Harn genau wie eine verdünnte, bis zu neutraler Reaction mit Säure versetzte Lösung von Phosphorsalz. Der Umstand, dass normaler saurer Harn, der Ammoniakverbindungen enthält, gekocht werden kann, ohne dass Ammoniak in den Dämpfen enthalten ist, beruht darauf, dass wenn die saure Reaction einen gewissen Grad erreicht hat, die chemische Verwandtschaft der Expansivkraft des Ammoniaks das Gleichgewicht hält.

Demgemäss ist es mir auch neuerdings vorgekommen, dass bei der Des[illegible] sauer reagirenden frischen Harns das erste Destill[illegible]pier bläute, als Hämatoxylin schön violett-

eine Substanz, die blaues Lakmuspapier röthe, müsse eine Säure sein. Ich kann hiergegen nur erwidern, dass, wenn einmal von einer Regel auch nur eine Ausnahme verstattet ist, eine zweite nicht *a priori* als undenkbar erklärt werden

---

roth färbte. Ebenso beobachtete ich einmal genau neutrale Reaction des Destillats eines Harns. Es ist wohl zu merken, dass bei diesen Versuchen der Apparat zuerst durch destillirtes Wasser ausgekocht werden muss, bis das Destillat keine Spur von Ammoniakreaction zeigt. In der That wird man anfänglich oft solche Reaction erhalten. Man wendet als Destillirgefäss am besten einen geräumigen Kolben mit langem Halse an, um das Ueberspritzen zu vermeiden. Ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dass seitdem ich den Versuch in dieser Weise auszuführen begonnen habe, ich kein saures Harndestillat mehr erzielt habe. Damit will ich nicht behaupten, dass es immer so sein müsse.

Leider scheint Herr Prof. Bamberger das Destillat seines mit Ammoniak neutralisirten Harns nicht mit Lakmuspapier geprüft zu haben. Denn er will durch das Resultat seines Versuchs meine Behauptung widerlegen, die lautet: „Eine saure Flüssigkeit färbt Hämatoxylinlösung nicht, selbst wenn darin Ammoniak vorhanden ist", welche nur dann dadurch widerlegt wäre, wenn er die saure Reaction seines Destillats nachgewiesen hätte. Hätte er diese Prüfung nicht versäumt, so würde er alkalische Reaction gefunden haben und nicht haben glauben können, jene Behauptung widerlegt zu haben.

Der Ansicht aber, es könnten im Harn Stoffe enthalten sein, die nicht Säuren sind, und doch blaues Lakmuspapier röthen, muss ich entschieden entgegentreten. Denn da die Rothfärbung des blauen Lakmuspapiers darauf beruht, dass die blaue Verbindung des rothen Lakmusfarbstoffs mit Alkali durch eine stärkere Säure zersetzt wird, die jene schwächere Säure, den Lakmusfarbstoff, frei macht, sich aber mit dem Alkali verbindet, so muss eine Lakmuspapier roth färbende Flüssigkeit freie Säure (d. h. Säure, die gar nicht oder zum Theil durch Basis gesättigt ist), und zwar eine stärkere freie Säure enthalten, als der rothe Lakmusfarbstoff ist. Jede freie Säure aber, die so stark ist, dass sie dem blauen Lakmusfarbstoff die Basis entziehen kann, bindet Ammoniak wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck. Bei höherer Temperatur und niederem Druck kann freilich diese Verbindung durch die Expansivkraft des Ammoniaks aufgehoben werden, und so kann aus der neutralen Flüssigkeit Ammoniak frei, die Flüssigkeit selbst aber sauer werden.

Demnach muss ich der Behauptung, der Harn könne sauer reagiren und doch freies Ammoniak enthalten, noch einmal entschieden widersprechen. Wohl aber kann eine Flüssigkeit neutral und selbst sauer reagiren und in der Kochhitze doch Ammoniak abdunsten.

kann*). Ferner sagt Herr Prof. Heintz, ich habe „durch den Versuch, dass durch Kochen eines bis zur *genau neutralen***) Reaction mit Ammoniak versetzten Harns Dämpfe

*) Siehe pag. 28, Anm. 1 und 2.

**) An dieser Stelle bediene ich mich des Ausdrucks „genau neutrale Reaction" nach meiner Meinung mit vollem Recht, da solche Flüssigkeiten, die scheinbar beide Reactionen zugleich hervorbringen, nicht genauer neutral gemacht werden können. Für sie ist diess der genaueste Neutralitätspunkt, eine Ansicht, die schon früher E. du Bois-Reymond*) ausgesprochen hat.

Wie aber deshalb, weil ich eine Flüssigkeit von solcher Beschaffenheit genau neutral nenne, Hr. Bamberger aber nicht, meine ganze Beweisführung fallen soll, ist mir durchaus ein Räthsel. Denn wenn selbst aus einer rothes Lakmuspapier nicht bläuenden, blaues aber stark röthenden Flüssigkeit in der Kochhitze Ammoniak abdunsten kann, so ist es irrationell, aus dem Umstande, dass bei Destillation einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit Ammoniak übergeht, zu schliessen, es sei *freies* Ammoniak darin, und dieser Schluss ist es, den ich in meiner Notiz bekämpfe.

Herrn Bamberger scheint übrigens unbekannt zu sein, dass solche Flüssigkeiten, die gleichzeitig blaues Lakmuspapier zu röthen und rothes zu bläuen scheinen, auf beiden Papieren Flecke von nahe gleicher Farbe erzeugen. Denn vergleicht man die Färbungen, welche auf beiden Papieren durch solche Flüssigkeit hervorgebracht sind, mit einander, nachdem man sie durch Ausschneiden von dem die ursprüngliche Farbe besitzenden Theil des Papiers getrennt hat, nachdem man sich also gegen die durch die Farbendifferenz verursachte Täuschung geschützt hat, so findet man, dass die Farben der Flecke nicht zu unterscheiden sind, oder wenn sie unterschieden werden können, so ist der scheinbar rothe Fleck auf dem blauen Lakmuspapier weniger roth, als der scheinbar blaue Fleck auf dem rothen Lakmuspapier. Beide erscheinen violett, und wenn man violett gefärbtes Lakmuspapier mit solchen Flüssigkeiten betupft, so ist keine Farbenveränderung zu bemerken. Diess ist eine Thatsache, welche schon von E. du Bois-Reymond*) festgestellt ist.

Eine solche Flüssigkeit ist z. B. eine Lösung des phosphorsauren Natrons, die durch eine organische Säure, z. B. Essigsäure, neutralisirt worden ist. Hat man so viel Essigsäure hinzugesetzt, dass violettes Lakmuspapier keine Farbenveränderung mehr zeigt, so färbt die Flüssigkeit rein blaues Lakmuspapier scheinbar roth, rein rothes scheinbar blau. Vergleicht man aber die ausgeschnittenen Flecke mit einander, so findet man, dass beide violett gefärbt sind. Da nun der Harn phosphorsaures Natron enthält, und ebenfalls eine

*) Monatsberichte der Königl. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1859. S. 296 und dies. Journ. LXXVII, 206.

entwickelt werden, welche Hämatoxylinlösung blau färben, den Beweis zu führen gesucht, dieses Ammoniak sei darin in freiem Zustande enthalten gewesen. Es sei diess aber dasselbe, wie wenn man durch Kochen aus kohlensaurem Natron einen Theil der Kohlensäure oder aus Phosphorsalz einen Theil des Ammoniaks austreibe, weder die Kohlensäure noch das Ammon sei hier in freiem Zustande vorhangen gewesen. Ebenso entstehe bei Ammoniakzusatz zu normalem Harn aus dem sauren phosphorsauren Natron phosphorsaures Natron-Ammon, das beim Kochen wieder Ammoniak abgebe."

Hier scheint aber Herr Prof. Heintz mich gänzlich missverstanden zu haben. Ich habe ja durchaus nicht gesagt, ich habe den Harn bis zur genau neutralen Reaction mit Ammoniak versetzt, sondern vielmehr so lange, bis gleichzeitig blaues Lakmuspapier geröthet und rothes gebläut wurde — allein diess kann man doch nach bisherigem Sprachgebrauch nicht neutrale Reaction nennen. Und hiermit entfallen meiner Ansicht nach auch die angeführten Vergleiche*). Wäre, wie Herr Prof Heintz glaubt, durch

---

schwache organische Säure, Harnsäure, so erklärt es sich sehr einfach, dass auch der Harn häufig diese eigenthümliche Reaction zeigt, man braucht nicht zu so seltsamen Annahmen seine Zuflucht zu nehmen, wie sie Herr Bamberger macht.

Die Frage, wie es zugeht, dass ein Gemisch von alkalisch reagirendem phosphorsauren Natron mit einer Säure sowohl die Farbe des rothen als des blauen Lakmuspapiers verändern kann, findet in Folgendem seine Erklärung. Ein solches Gemisch, z. B. mit Essigsäure, kann betrachtet werden als eine Mischung von essigsaurem Natron mit einem Gemisch von alkalisch reagirendem ($PO_5 + 2NaO + xAq$) mit sauer reagirendem ($PO_5 + NaO + yAq$) phosphorsauren Natron in dem Verhältniss, dass die Reactionen dieser beiden Salze sich gerade aufheben. Dem blauen (neutralen) Lakmusnatron kann letzteres Salz noch einen Theil seines Alkalis entziehen und daraus das violette (saure) Lakmusnatron bilden. Der freie (rothe) Lakmusfarbstoff kann andererseits einem Minimum des erstern Salzes einen Theil seines Natrongehalts entziehen, es in eine Spur des sauren phosphorsauren Salzes verwandelnd, während er selbst in violettes (saures) Lakmusnatron übergeht. Daher findet in beiden Fällen Violettfärbung des Lakmuspapiers statt.

*) Siehe vorige Anmerkung.

den Zusatz von Ammoniak zum Harn phosphorsaures Natron-Ammon entstanden, so hätte, da dieses alkalisch reagirt, auch die Reaction des Harns nur alkalisch, aber nicht zugleich alkalisch und sauer sein können *). Denn setze ich zu einer Flüssigkeit, die gleichgültig, ob durch freie Säure oder ein saures Salz, sauer reagirt, Ammoniak, so kann ich je nach der zugesetzten Menge neutrale, saure oder alkalische Reaction, aber wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen nie gleichzeitig zwei verschiedene Reactionen bekommen; da diess aber hier doch der Fall war, so scheint mir hierin der Beweis zu liegen, dass die saure Reaction weder ausschliesslich von einer freien Säure, noch von einem sauren Salze herrühre, und ich werde diess so lange glauben müssen, bis etwa auch von jener Regel eine Ausnahme constatirt sein wird.

Weiter aber beweist dieser Versuch, dass wenigstens einer jener Körper im Harne, welche die saure Reaction bedingen, neben dem Ammoniak bestehen kann, ohne sich mit ihm zu verbinden, indem dieser sowohl als jener die ihm eigenthümliche Reaction auf Pflanzenfarbstoffe bewahrt. Es wäre auch gar nichts dabei gewonnen, wenn man mit Herrn Prof. Heintz annehmen wollte, das Ammoniak sei hier nicht in freiem Zustande, sondern als basisches Salz im Harne vorhanden, indem es gleich paradox bleibt, ob das eine oder das andere neben einer freien Säure oder einem sauren Salze besteht.

Demnach bin ich noch immer der Ueberzeugung, dass ich vollkommen berechtigt war, im Harn, obwohl derselbe sauer reagirte, nach freiem Ammoniak zu suchen, Wie gesagt, ist es ein unleugbares Factum, dass in pathologischen Fällen im Harn, obwohl derselbe sauer reagirt, sich kohlensaures Ammoniak findet **). Wäre es nöthig, hierfür noch

*) Herr Bamberger übersieht hier, dass Lösungen von alkalisch reagirendem phosphorsauren Ammoniaknatron und sauer reagirendem sauren phosphorsauren Natron so gemiseht werden können, dass die Mischung neutral ist, d. h. dass sie violettes Lakmuspapier weder blau noch roth färbt.

**) Nach der Anmerkung 2 S. 31 muss ich dabei bleiben, dieses vermeintliche Factum als ein solches nicht anzuerkennen. Allerdings

eine Autorität zu citiren, so würde ich den höchsten Werth auf jene von Brücke *) legen, der in einem in der Gesellschaft der Aerzte zu Wien gehaltenen Vortrag (Wiener Wochenschr. 1854. Nr. 47) dasselbe behauptet. In klinischer Beziehung ist dieses Factum von sehr grosser Bedeutung und es würde hieran auch gar nichts geändert, wenn man mit Herrn Prof. Heintz annehmen wollte, das Ammoniak sei in einem solchen Falle nicht frei, sondern als phosphorsaures Ammoniak-Natron vorhanden, da es sich ja doch durch die Reaction und die leichte Destillirbarkeit ganz wie freies Ammoniak verhalten würde.

Ich zweifle nicht, dass auch mein geehrter Herr Gegner mir zugestehen wird, dass das Factum als solches feststeht; dasselbe zu erklären und das scheinbar Paradoxe der gleichzeitigen Gegenwart eines sauer und eines alkalisch reagirenden Körpers mit den chemischen Gesetzen in Einklang zu bringen, will ich gern den Chemikern von Fach überlassen und nehme die Deutung, die ich der Erscheinung gab, sehr gern zurück, wenn eine bessere dafür gegeben wird."

kann kohlensaures Ammoniak und Ammoniak aus sauer reagirendem Harn abdestilliren, aber fertig gebildet kann es darin nicht enthalten sein.

*) Die Stelle, welche Herr Prof. Bamberger hier nur meinen kann, lautet: „Die Harnstoffbestimmung nach Liebig's Methode sei nicht allgemein ausreichend, denn es könne sich ein Theil des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt haben. Diess könne selbst der Fall sein in sauer reagirendem Harn, wovon er sich bereits zweimal zu überzeugen Gelegenheit hatte." Wie es möglich ist, diese Worte so zu verstehen, als meinte Brücke, selbst in saurem Harn könne sich kohlensaures Ammoniak finden, ist mir vollkommen unfasslich. Denn Brücke spricht gar nicht von kohlensaurem Ammoniak, sondern von Kohlensäure und Ammoniak. Jeder Anfänger aber in der Chemie weiss, dass, wenn man in eine saure Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak bringt, das Ammoniak von der freien Säure gebunden, die Kohlensäure frei gemacht wird.

III.
Ueber die Reductionsproducte des Nitroazoxybenzids.

Von

G. A. Schmidt.

(Bullet. de l'Acad. de St. Pétersbourg.)

Prof. Zinin hat in seiner Abhandlung: „Ueber einige Derivate des Azoxybenzids“*), einer Base Erwähnung gethan, die man durch Reduction des Nitroazoxybenzids vermittelst Schwefelammonium erhält; die nähere Untersuchung dieser Base wurde mir überlassen.

Es hat sich nun herausgestellt, dass bei der Reduction des Nitroazoxybenzids, ausser der vom Verf. in seiner Abhandlung angeführten in Wasser leichtlöslichen Verbindung zugleich noch eine zweite in Wasser schwerlösliche Base gebildet wird, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften von der ersteren unterscheidet. Es scheint somit die hierbei stattfindende Reaction verschieden zu sein, von der bei Reduction der Mehrzahl der übrigen Mono-Nitrokörper durch Schwefelammonium erfolgenden, nämlich: Austritt zweier Volume Sauerstoff und Substitution derselben durch zwei Volume Wasserstoff, unter Bildung von Wasser. Die Reduction des Nitroazoxybenzids ist also entweder von einer Spaltung desselben begleitet, oder die sich bildende Base zerfällt nachträglich in zwei neue Verbindungen.

Es ist ohne Zweifel unmöglich sich von der Bildungsweise dieser beiden Körper genaue Rechenschaft zu geben, so lange noch die Zusammensetzung jedes derselben nicht bekannt ist. Ich habe bisher nur die eine der Basen, nämlich die im Wasser leichtlösliche, einer genaueren Untersuchung unterwerfen können, enthalte mich daher vorläufig eines bestimmten Urtheils über die Entstehungsweise

*) Dies. Journ. LXXIX, 456.

derselben und muss dieses späteren Mittheilungen vorbehalten.

Das Material zu meinen Untersuchungen wurde nach der von Prof. Zinin*) angegebenen Methode bereitet und gewöhnlich in dem Zustande der Reinheit verwandt, wie es nach mehrmaligem Auskochen mit starkem Alkohol (behufs der Trennung desselben vom Isonitroazoxybenzid) erhalten wird.

Die Reductionsproducte des Nitroazoxybenzids wurden auf folgende Weise dargestellt:

1 Theil Nitroazoxybenzid wurde in einer Retorte mit 7—8 Theilen starken, mit Ammoniakgas gesättigten Weingeistes übergossen und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erhitzt sich während des Einleitens ziemlich stark und nimmt eine dunkelbraune Färbung an, wobei etwas Nitroazoxybenzid in Lösung übergeht, grösstentheils aber ungelöst bleibt. Nun wurde, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und dieses so lange fortgesetzt, bis alles Nitroazoxybenzid gelöst war. Darauf wurde das aus Schwefelammonium bestehende Destillat aus der Vorlage in die Retorte zurückgegossen und das Sieden und Einleiten von Schwefelwasserstoff fortgesetzt, wobei sich eine bedeutende Quantität Schwefel absetzte. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist eigentlich jetzt unnöthig, da die Flüssigkeit schon damit gesättigt ist, ich thue es aber desshalb, weil das Sieden wegen des sich abscheidenden Schwefelniederschlages von heftigem Stossen begleitet ist, was durch den Gasstrom bedeutend vermindert wird. Die Reaction ist als beendet zu betrachten, sobald die Flüssigkeit eine hellere Färbung angenommen hat, dabei stark nach Schwefelammonium riecht und der Schwefelniederschlag sich nicht mehr vermehrt. Die weingeistige Lösung, welche die beiden Basen enthält, wird nun vom Schwefel abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mit etwas Weingeist nachgewaschen, die Waschflüssigkeit mit dem ersten Filtrat zusammengegossen und von den vereinigten

*) a. a. O.

Flüssigkeiten so viel Alkohol abdestillirt, bis der Rückstand in der Retorte nicht mehr nach Schwefelammonium riecht.

Die Reduction geht ziemlich rasch von Statten, bei etwa 30 Grm. in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids und einem starken Schwefelwasserstoffstrom war sie in 3 Stunden beendet.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass die Reduction ohne Unterbrechung zu Ende geführt werden muss, indem widrigenfalls die Basen in weingeistiger Lösung bei längerem Stehen eine Zersetzung erleiden, welche zu Verunreinigungen Veranlassung giebt, von denen sie später schwer zu befreien sind.

Zur Trennung der beiden Basen von einander benutzte ich die verschiedene Löslichkeit derselben in Wasser. Zu diesem Zweck wurde die nach dem Abdestilliren des Alkohols in der Retorte gebliebene schwach weingeistige Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis die anfangs stattfindende starke Trübung durch ferneren Wasserzusatz nicht mehr vermehrt wurde. Es schied sich hierbei am Boden des Gefässes entweder eine dicke, schwarzbraune Flüssigkeit aus, welche bald zu einer festen Masse erstarrte, oder es fiel sogleich eine flockige, je nach der Reinheit des in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids, gelb oder grünlichbraun gefärbte Substanz nieder, die sehr bald krystallinisch wird. Heftiges Schütteln beschleunigt sowohl das Festwerden der öligen Flüssigkeit, als auch die Aggregation des flockigen Niederschlages zu Krystallen.

Nachdem das Ganze eine Zeitlang der Ruhe überlassen war, wonach sich der Niederschlag noch vermehrte, wurde letzterer auf einem Filter gesammelt, mit etwas Wasser nachgewaschen und getrocknet, und stellt so die eine der Basen, nämlich die in Wasser schwerlösliche, im unreinen Zustande dar. Ist dieselbe gelb gefärbt, so genügt ein einmaliges Umkrystallisiren aus starkem Weingeist, um sie von etwas beigemischtem Schwefel zu befreien und in gelben, zuweilen ziemlich grossen rhombischen Blättchen zu erhalten. Wurde aber unreines Nitroazoxybenzid zur Reduction verwandt, so ist diese Base gewöhnlich dunkelbraun oder sogar schwarz gefärbt; in diesem Falle muss

sie in das oxalsaure oder schwefelsaure Salz übergeführt, dieses durch Thierkohle entfärbt und mit Aetzkalk zersetzt werden, worauf sie dann aus Weingeist ebenfalls rein erhalten werden kann.

Die leichtlösliche Base ist in der von der schwerlöslichen, nach deren Fällung mit Wasser abfiltrirten, grüngelb gefärbten Flüssigkeit enthalten; sie bildet mit Schwefelsäure eine in Wasser und besonders in Alkohol schwerlösliche Verbindung, was ein gutes Mittel abgiebt, dieselbe aus der wässrigen Lösung in viel reinerem Zustande abzuscheiden, als es durch Abdampfen geschehen könnte, wobei die Base theilweise zersetzt würde.

Man fügt also zum Filtrate Schwefelsäure in kleinen Portionen, am besten tropfenweise, bis es eine schwach saure Reaction angenommen hat; wenn zum Niederschlagen der schwerlöslichen Base nicht zu viel Wasser angewandt war, so erstarrt die Flüssigkeit durch die Ausscheidung des schwefelsauren Salzes sogleich zu einem dicken Brei von hellgelber Farbe, welchen man zur Trennung von der Mutterlauge auf ein Filter bringt, und nachdem die Flüssigkeit abgelaufen, mehrmals mit Alkohol nachwäscht. Obwohl dieses Salz in Wasser schwerlöslich ist, löst es sich doch leicht in verdünnter Schwefelsäure, wesshalb ein Ueberschuss der Säure beim Niederschlagen wohl zu vermeiden ist. Der auf dem Filter bleibende Salzbrei hält sehr hartnäckig eine grosse Menge Waschflüssigkeit zurück, muss desshalb mehrmals zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und schliesslich bei gelinder Wärme getrocknet werden.

So dargestellt bildet das schwefelsaure Salz eine zusammenhängende, leichte Masse von gelblicher Färbung, wenn beim Auswaschen der Alkohol nicht geschont wurde.

Bei dem soeben beschriebenen Reductionsverfahren erhielt ich in der Regel von 100 Theilen des in Arbeit genommenen Nitroazoxybenzids ungefähr 19 p.C. der in Wasser schwerlöslichen Base, und 68 p.C. schwefelsaures Salz der leichtlöslichen, entsprechend 37 p.C. wasserfreier Base. Schwefel schied sich auf 100 Theile Nitroazoxybenzid gegen 63 Theile aus. Gewöhnlich stimmt die erhaltene Quantität es schwefelsauren Salzes nicht ganz mit der hier angege-

benen, weil ein geringer Antheil in der Mutterlauge bleibt, welchen zu gewinnen aber nicht der Mühe lohnt.

Da, wie schon oben bemerkt, das Nitroazoxybenzid in dem Zustande zur Reduction gebraucht wurde, wie es durch wiederholtes Auskochen der, beim Behandeln des Azoxybenzids mit Salpetersäure sich bildenden Nitrokörper erhalten wird, so lag die Frage nahe, ob nicht irgend eine Verunreinigung des Nitroazoxybenzids die Ursache der Bildung zweier verschiedener Basen sei. Um mir in dieser Hinsicht Gewissheit zu verschaffen, unterwarf ich vollkommen reines, aus kochender Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und darauf aus Benzol umkrystallisirtes Nitroazoxybenzid der Reduction. Es ergab sich hierbei, dass dieses dieselben Producte, nur in verhältnissmässig grösserer Reinheit, liefert, und es somit keinem Zweifel unterliegt, dass die beiden Basen Reductionsabkömmlinge des Nitroazoxybenzids sind.

Aus der schwefelsauren Verbindung liess sich die Base am besten mittelst Aetzkali abscheiden. Ich verfahre dabei so, dass ich das fein zerriebene Salz in möglichst wenig Wasser suspendire, das Gemenge zum Sieden erhitze und allmählich bis zur stark alkalischen Reaction concentrirte Kalilauge oder Kalistückchen hinzufüge. Die dunkelgefärbte, trübe Lösung nimmt, nachdem die letzten Aetzkaliportionen zugesetzt worden, einen deutlichen Anilingeruch an, und wird dieselbe einige Zeit der Ruhe überlassen, so sammelt sich auf der Oberfläche eine dünne ölige Flüssigkeitsschicht an. Da sich das Anilin sehr leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt, so destillirte ich, um etwa vorhandenes Anilin abzuscheiden, von der Lösung einen Theil des Wassers ab, bis die im Retortenhalse sich condensirenden Tropfen nicht mehr milchig getrübt, sondern wasserhell erschienen, und die in der Retorte rückständige Flüssigkeit ihren Anilingeruch verloren hatte. In der Vorlage sammelte sich eine nicht unbedeutende Quantität eines in Wasser untersinkenden, farblosen, an der Luft braun werdenden Oeles an, das alle Eigenschaften des Anilins besass.

Zur weiteren Bestätigung der Identität dieses Oeles mit Anilin stellte ich das schwefelsaure Salz desselben dar, das

in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem Anilin übereinstimmte.

Die Analyse dieses Salzes ergab 34,46 p.C. Schwefelsäure; das schwefelsaure Anilin erfordert 34,50 p.C. Schwefelsäure.

Wird die oben erwähnte, nach Ausfällung des schwefelsauren Salzes der leichtlöslichen Base erhaltene Mutterlauge im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Kalilauge destillirt, so erhält man eine noch grössere Quantität Anilin. Die Gesammtmenge des bei der Reduction des Nitroazoxybenzids mit Schwefelammonium auftretenden Anilins beträgt ungefähr 12 p.C. des Nitrokörpers. Mithin muss bei dieser Reduction eine ziemlich complicirte Reaction stattfinden, indem ausser den beiden angeführten Basen noch eine ansehnliche Menge Anilin gebildet wird.

Nach dem Abdestilliren des Anilins von der bei Zersetzung des schwefelsauren Salzes der leichtlöslichen Base erhaltenen alkalischen Flüssigkeit, und schon während der Destillation, scheidet sich eine ziemlich bedeutende Menge schwefelsauren Kalis ab, welche man noch von der heissen Lösung abfiltrirt; beim Erkalten krystallisiren aus letzterer, nebst etwas schwefelsaurem Kali, fast farblose rhombische Tafeln der leichtlöslichen Base. Aus der Mutterlauge kann man durch wiederholtes Eindampfen noch mehrere Krystallisationen der Base erhalten, natürlich immer mit schwefelsaurem Kali gemengt. In mässig concentrirter Kalilauge ist sie viel schwerer löslich als in reinem Wasser, wesshalb es rathsam ist, bei der Zersetzung des schwefelsauren Salzes einen bedeutenden Ueberschuss von Aetzkali anzuwenden. Die erste Portion der auskrystallisirenden Base wird oft fast farblos erhalten, die darauf folgenden Krystallisationen sind aber immer roth gefärbt und zwar um so mehr, je länger die Lösung gekocht und der Luft ausgesetzt wurde.

Die Trennung der Base vom schwefelsauren Kali konnte weder mittelst Alkohol noch mit Aether bewerkstelligt werden, in welchen dieselbe wohl löslich ist, sich aber in diesen Lösungen äusserst leicht verändert und nicht rein daraus [illegible]halten werden konnte. Ich versuchte desshalb die Tren-

nung mit Benzol zu bewirken, welches diesem Zweck auch vollkommen entsprach.

Das zwischen Fliesspapier gepresste und bei gelinder Wärme oder über Schwefelsäure getrocknete Krystallgemenge wird in einem langhalsigen Kolben, um das allzurasche Verdampfen des Benzols zu vermeiden, mit einer nicht zu grossen Menge des letzteren ausgekocht, die Lösung vom Ungelösten klar abgegossen und durch ein auf einem erhitzten Trichter befindliches Filter filtrirt. Das nach dem Erkalten Auskrystallisirte wird von der Mutterlauge getrennt, und das im Kolben rückständige Krystallgemenge nochmals mit letzterer ausgekocht; diess wird so lange fortgesetzt, bis das Benzol nichts mehr löst, also reines schwefelsaures Kali hinterbleibt. In Ermangelung von Benzol kann man auch eben so gut den bei etwa 130° siedenden Antheil des Steinöls anwenden.

Wird die aus Benzol oder Steinöl krystallisirte Base in heissem Wasser gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten in Form von durchsichtigen, mehr oder weniger braunroth gefärbten, dicken rhombischen Tafeln aus, die nicht selten beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung Zollänge erreichen und mit ihren schmalen Seitenflächen treppenartig verwachsen sind. Beim Liegen an der Luft werden diese Krystalle durch Wasserverlust ausserordentlich schnell trübe und undurchsichtig; nach dreitägigem Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure verloren sie 25,46 p.C. Krystallwasser.

100 Theile Wasser lösen bei 21° C. 4,27, bei 24° C. 5,97 Theile der wasserfreien Base, in siedendem Wasser ist sie ungemein leicht löslich, da sie sogar in ihrem eigenen Krystallwasser schmilzt. In Benzol und Steinöl löst sie sich viel schwieriger als in Wasser, und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in wasserfreien rhombischen Blättchen, die aber nie eine solche Grösse erreichen wie die wasserhaltigen Krystalle. In Alkohol ist die Base ziemlich leicht löslich, schwieriger in Aether, beide Lösungen verändern sich aber, wie schon oben bemerkt, äusserst schnell und nehmen eine dunkel rothbraune, zuletzt fast schwarze Färbung an.

Es ist sehr schwierig, die Base durch Krystallisirenlassen im Zustande vollkommener Reinheit, nämlich farblos zu erhalten; es gelang mir dieses nur indem ich die, beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Aetzkali zuerst erhaltenen, ziemlich reinen Krystalle über Schwefelsäure entwässerte und sodann, zur Trennung vom schwefelsauren Kali, in kochendem, wasserfreien Benzol löste, woraus sie sich beim Erkalten in farblosen Krystallen ausschied. Diese Krystalle halten sich an der Luft ziemlich gut, beim wiederholten Umkrystallisiren aber, besonders aus Wasser, färben sie sich mehr und mehr braunroth.

Beim Erhitzen im Röhrchen fängt der Körper schon bei etwa 70° C. an zu sublimiren, bei 138° schmilzt er zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Längere Zeit bei der Temperatur des Schmelzpunktes erhalten, sublimirt der grösste Theil der Base unverändert über und hinterlässt ungefähr 12 p.C. eines braunen, beim Erkalten harzartig erstarrenden Rückstandes, der nicht in Wasser und Alkohol, wohl aber in Salzsäure vollständig löslich ist. Je niedriger die Temperatur bei der Sublimation gehalten wurde, desto weniger erhält man von diesem braunen Rückstande.

Das Sublimat bildet blendend weisse rhombische Krystallblättchen, mit Abstumpfung der spitzen Winkel des Rhombus; in Masse betrachtet ist es der sublimirten Benzoësäure ähnlich.

Die leichte Sublimirbarkeit dieser Base giebt ein gutes Mittel zur Reindarstellung derselben ab. Zu diesem Zweck erhitzt man die aus Benzol oder Wasser erhaltenen, im letzteren Falle vom Krystallwasser befreiten Krystalle in einem Bechergläschen, das mit einem Uhrglase bedeckt ist, im Sand- oder Oelbade bis zum Schmelzpunkte, vermeide jedoch zu starkes Erhitzen. Sobald sich das Uhrglas und die Wände des Bechergläschens mit Krystallen bedeckt haben, lässt man das Ganze erkalten, bis die am Boden befindliche, geschmolzene Masse erstarrt, entfernt das Sublimat und wiederholt diese Procedur so oft, als sich noch Krystalle am Uhrglase ansetzen. Die letzten Portionen müssen

aber besonders gesammelt werden, indem sie gewöhnlich etwas gefärbt sind.

Die Analyse der aus Benzol krystallisirten, über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Base ergab folgende Resultate.

0,4878 Grm. gaben 1,1992 Grm. Kohlensäure und 0,3380 Wasser, entsprechend 67,03 p.C. Kohlenstoff und 7,68 p.C. Wasserstoff.

0,3140 Grm. gaben 0,7793 Kohlensäure und 0,2176 Wasser, entsprechend 67,67 p.C. Kohlenstoff und 7,70 p.C. Wasserstoff.

0,3611 Grm. gaben 64,27 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 22,34 p.C. Stickstoff.

Bei der Analyse der sublimirten, über Schwefelsäure im verdünnten Raum getrockneten Base wurden folgende Werthe erhalten.

0,3495 Grm. gaben 0,8570 Grm. Kohlensäure und 0,2294 Grm. Wasser, entsprechend 66,86 p.C. Kohlenstoff und 7,29 p.C. Wasserstoff.

0,3335 Grm. gaben 0,8176 Grm. Kohlensäure und 0,2344 Wasser, entsprechend 66,86 p.C. Kohlenstoff und 7,80 p.C. Wasserstoff.

0,3137 Grm. gaben 56,51 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 22,64 p.C. Stickstoff.

Wie aus den Ergebnissen der Analysen ersichtlich, sind die aus Benzol krystallisirte und die durch Sublimation gereinigte Base der Zusammensetzung nach identisch. Was die geringe Differenz im Kohlenstoffgehalt anbelangt, so mag sie wohl auf Rechnung der nicht vollständigen Reinheit der ersteren zu bringen sein, indem die zur Analyse verwandte Substanz eine schwach röthliche Färbung besass.

Die sublimirten Krystalle sind selbstverständlich wasserfrei und beständiger als die aus Wasser und Benzol erhaltenen. In geringer Quantität längere Zeit erhitzt, verflüchtigen sie sich noch unter 100° vollständig; im Uebrigen stimmen sie mit den Eigenschaften der letzteren vollkommen überein.

Eine concentrirte Aetzkalilösung ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf diese Base, es entwickelt sich dabei weder Ammoniak noch Anilin.

Geröthetes Lakmuspapier wird von der Lösung derselben stark gebläut; dem Fichtenholz ertheilt sie eine intensiv rothe Farbe.

Schwefelsäure und Oxalsäure geben, besonders in der weingeistigen Lösung, einen weissen krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Salzverbindungen.

In Salpetersäure ist die Base leicht löslich; das salpetersaure Salz krystallisirt beim Sättigen der concentrirten weingeistigen Lösung mit verdünnter Salpetersäure in langen, stark glänzenden, nadelförmigen Krystallen.

Chlorwasser erzeugt in der wässrigen Lösung einen gelben, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der getrocknet und in starkem, kochenden Weingeist gelöst, beim Erkalten in langen, gelben Nadeln anschiesst, die ich aber bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Ich stelle vorläufig noch keine Formel für die leichtlösliche Base auf, bis ich die schwerlösliche Verbindung und die Wirkung des Zinks und der Salzsäure auf die weingeistige Lösung des Nitroazoxybenzids genauer studirt habe, eine Reaction, bei der sich wohl das leichtlösliche, aber kein schwerlösliches Product zu bilden scheint.

Die *schwefelsaure Verbindung* der leichtlöslichen Base erhält man durch directes Neutralisiren der weingeistigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure, wobei jedoch, wie bereits oben bemerkt, ein Ueberschuss der Säure zu vermeiden ist. War die angewandte Base rein, so erhält man das Salz als farblosen, aus silberglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit etwas starkem Weingeist nachgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet, eine dem Benzidin ähnliche Masse bildet. In kaltem Weingeist und Aether sowohl als in heissem ist dasselbe sehr schwerlöslich, Wasser, besonders kochendes, nimmt viel mehr davon auf. Sättigt man eine verdünnte, heisse Lösung der Base in schwachem Weingeist mit Schwefelsäure, so erhält man beim Erkalten schon mit [illegible]ssem Auge kenntliche rhombische Blättchen.

Diese sowie auch das in der Kälte aus wässrigen Lösungen gefällte Salz enthalten kein Krystallwasser.

Das reine schwefelsaure Salz verändert sich an der Luft nicht, die Lösung desselben aber nimmt allmählich eine violettrothe Färbung an.

Zur Analyse wurden reine, bei 110° getrocknete Krystalle verwandt.

0,396 Grm. gaben 0,439 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 46,64 p.C. Schwefelsäure.

0,5820 Grm. gaben 0,5732 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 45,85 p.C. Schwefelsäure.

0,480 Grm. gaben 0,531 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 46,45 p.C. Schwefelsäure.

Das *oxalsaure Salz* wird erhalten, indem man zu der in starkem Weingeist (80 p.C. R.) gelösten Base eine ebenfalls weingeistige concentrirte Lösung von reiner Oxalsäure so lange hinzufügt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. War die angewandte Base farblos, so erhält man die oxalsaure Verbindung als schneeweissen, pulverigen Niederschlag, der auf ein Filter gebracht und mit starkem Weingeist so lange gewaschen wird, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Wurde aber zur Darstellung des Salzes die rothe Base genommen, so geht die rothe Färbung auch in den Niederschlag über, und letzterer ist weder durch Waschen noch durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten. In starkem Alkohol und Aether ist das oxalsaure Salz fast unlöslich, siedendes Wasser löst ziemlich viel davon auf und beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil desselben in büschelförmig vereinigten, nadelförmigen Krystallen aus, die ebenfalls kein Krystallwasser enthalten.

Bei längerer Berührung mit der Luft färbt sich die Lösung violettroth, die trocknen Krystalle sind aber viel beständiger.

Beim Erhitzen fängt es sich etwa bei 130° an zu bräunen, gegen 200° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und erleidet bei gesteigerter Temperatur eine Zersetzung; es destillirt ein farbloses, im Halse der Retorte zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrendes Oel über, in der Retorte hinterbleibt ein lockerer kohliger Rückstand.

Zur Elementaranalyse wurde vollkommen reines, aus Wasser umkrystallisirtes Salz fein zerrieben und bei 110° getrocknet. Sie gab folgende Resultate.

0,4080 Grm. gaben 0,727 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser, entsprechend 48,59 p.C. Kohlenstoff und 5,36 p.C. Wasserstoff.

0,5270 Grm. gaben 0,9366 Grm. Kohlensäure und 0,2532 Wasser, entsprechend 48,46 p.C. Kohlenstoff und 5,33 p.C. Wasserstoff.

0,8184 Grm. gaben 84,41 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 12,95 p.C. Stickstoff.

0,8748 Grm. gaben 90,96 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand, entsprechend 13,05 p.C. Stickstoff.

Das *chlorwasserstoffsaure Salz* ist in Wasser sehr leicht löslich, viel schwerer in Alkohol und Aether. Man erhält es, indem man eine concentrirte Lösung der Base in starkem (90 p.C. R.) Weingeist tropfenweise, bis zur schwach sauren Reaction, mit Salzsäure versetzt. Es bildet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der auf einem Filter mit 90procentigem Weingeist nachgewaschen und getrocknet wird. Aus der rothen, aus Benzol oder Wasser umkrystallisirten Base gewonnen, hat das Salz eine gelblichgraue Farbe, die beim Trocknen an der Luft noch dunkler wird; aus der reinen, sublimirten Base bereitet, ist es weiss mit einem Stich ins Röthliche.

Die heiss gesättigte Lösung desselben in 70procentigem Weingeist scheidet das Salz beim Erkalten in grossen rhombischen Tafeln aus, die in ihrer Mitte eine Vertiefung zeigen. Die Mutterlauge färbt sich an der Luft sehr bald veilchenblau, in dickerer Schicht betrachtet roth, verliert aber diese Färbung beim Aufkochen wieder vollständig.

Ueber Schwefelsäure im luftverdünnten Raum verloren die Krystalle des Salzes kein Wasser, dessgleichen konnten sie ohne merklichen Wasserverlust bis 120° erhitzt werden; bei etwa 150° fangen sie an zu sublimiren und können, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, ohne Rückstand verflüchtigt werden. Bei schnellem starken Erhitzen sublimiren sie nur theilweise, hinterlassen ziemlich eines kohligen Rückstandes, und gegen das Ende der

Sublimation entweicht Salzsäure. Das Sublimat ist aber nur im Anfange rein weiss, beim weiteren Verlauf der Sublimation erscheint es gewöhnlich gelb oder violett gefärbt, so dass letztere nicht gut als Reinigungsmethode des Salzes anwendbar ist.

In dem aus Weingeist krystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Salz wurde der Chlorgehalt bestimmt; die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,412 Grm. gaben 0,641 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,34 p.C. Chlor.

0,485 Grm. gaben 0,761 Grm. Chlorsilber, entsprechend 38,94 p.C. Chlor.

Das *Chloroplatinat* der Base lässt sich nur schwierig durch directes Zusammenbringen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid darstellen, indem es sich hierbei äusserst schnell zersetzt. Weit leichter wird es erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der sublimirten Base in starkem Weingeist (90 p.C. R.) mit einer ebenfalls concentrirten weingeistigen Lösung von zweifach Chlorplatin mischt, die mit Salzsäure stark angesäuert ist. Es entsteht sogleich ein hellgelber, pulveriger Niederschlag, der schnell auf ein Filter gebracht und mit einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether nachgewaschen und getrocknet werden muss. Die Mutterlauge färbt sich sehr bald dunkelbraun, der Niederschlag ist aber ziemlich beständig.

Zu bemerken ist hier, dass die Lösung der Base und des Platinchlorids bei möglichst niedriger Temperatur gemischt werden müssen, widrigenfalls man einen schwarzbraunen Niederschlag erhält.

Es war mir daher auch nicht möglich, diese Verbindung umzukrystallisiren, indem sie beim Lösungsversuch in Wasser oder Alkohol sich augenblicklich unter Braunfärbung zersetzte.

Die Platinbestimmung in der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung ergab folgende Resultate:

0,580 Grm. gaben 0,207 Grm., entsprechend 35,68 p.C. Platin.

0,3365 Grm. gaben 0,1205 Grm., entsprechend 35,80 p.C. Platin.

IV.

Ueber die Krokonsäure und Rhodizonsäure.

Die Kenntniss über diese beiden Säuren war bis jetzt nur sehr mangelhaft und ihre chemische Zusammensetzung gründete man auf die Analyse nur sehr weniger Verbindungen, unter denen namentlich die der Rhodizonsäure, welche Heller untersuchte, von sehr zweifelhafter Reinheit gewesen sind.

Nach den neuen Untersuchungen Will's über diese Säuren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 177. 187) stehen zwar beide in naher Beziehung zu einander, aber nicht in der Weise, wie man bisher angenommen hat. Zwar enthält das entwässerte krokonsaure Kali, wie schon Liebig dargethan, keinen Wasserstoff, aber die getrocknete Säure. Zwar entsteht, wie bekannt, aus der Lösung des rhodizonsauren Kalis das krokonsaure, aber die Bildung der Oxalsäure dabei ist kein nothwendiger Process. Zufolge der Untersuchungen Brodie's (dies. Journ. LXXX, 322) giebt es indessen eine Säure, welche aus Kohlenoxydkalium entsteht und sich von der gewöhnlich Rhodizonsäure genannten in ihrer Zusammensetzung unterscheidet, so dass man zwei verschiedene nur in der rothen Farbe übereinstimmende Kalisalze als Salze einer Säure bezeichnet hat. Wenn die analytischen Daten mehr Anspruch auf Sicherheit für die sehr veränderlichen Producte von Brodie's Rhodizonsäure machen könnten, so müssten die Säuren der beiden Kalisalze besondere Namen erhalten.

Da die Constitution der Krokonsäure genauer und sicherer hat festgestellt werden können, so schicken wir die Mittheilungen des Verf. über dieselbe voran. Die Gewinnung des krokonsauren Kalis ist bekannt und die Säure daraus wurde nach L. Gmelin's Angabe mittelst Schwefelsäure und Weingeist abgeschieden.

Die *Krokonsäure* bildet blass schwefelgelbe, blätterige oder körnige Krystalle, welche im Vacuo oder bei 100° zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Bei 120° beginnt Zersetzung und es entsteht zuerst ein weisser krystallinischer

Anflug, dann bei 200° ein gelbes Sublimat und schwarzer Rückstand und stets, auch bei schneller Erhitzung, hinterbleibt viel Kohle. Die bei 100° getrocknete Säure besteht aus $C_{10}H_2O_{10}$

		berechnet
C	42,07	42,25
H	1,67	1,41
O	—	56,34

und die krystallisirte wasserhaltige aus $C_{10}H_2O_{10} + 6\dot{H}$.

Das *Barytsalz* bildet einen gelben pulverigen Niederschlag, der bei 100° aus $2(C_{10}Ba_2O_{10}) + 6\dot{H}$ besteht, in Wasser gar nicht, in verdünnter Salzsäure sehr wenig und in concentrirter heisser ebenfalls schwer auflöslich ist. Bei 200° verliert das Salz kein Wasser, im Glühen verglimmt es und wird schwarz. Man gewinnt es durch Vermischen einer durch Salzsäure schwach angesäuerten Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum.

Das *Kalksalz*, durch doppelte Zersetzung dargestellt, gleicht dem vorigen, löst sich aber ein wenig in Wasser und verdünnter Essigsäure und leichter in Mineralsäuren. Es besteht bei 100° aus $C_{10}Ca_2O_{10} + 6\dot{H}$ und verliert seinen Wassergehalt erst bei 160°.

Das *Bleisalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, besteht nach dem Trocknen im Vacuo aus $C_{10}Pb_2O_{10} + 4\dot{H}$, verliert bei 100° nichts, und erst bei 180° vollständig sein Wasser. Beim Erwärmen wird das citronengelbe Pulver gelbbraun, beim Erkalten wieder gelb.

Das *Silbersalz*, ebenfalls mittelst doppelter Zersetzung dargestellt, ist hellorangeroth und im Vacuo getrocknet besteht es aus $C_{10}Ag_2O_{10}$. Bei 120° verliert es nichts an Gewicht und stärker erhitzt zerlegt es sich mit Funkensprühen.

Leukonsäure. Bekanntlich wird durch Chlor oder Salpetersäure die Lösung der Krokonsäure entfärbt und dasselbe geschieht auch durch übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung. Es entsteht dabei, ohne dass Kohlensäure oder Oxalsäure bemerkbar wäre, im erstern Fall ein saures Oxydationsproduct, welches der Verf. Leukonsäure benennt, im letztern Falle wird alle Krokonsäure zu Kohlensäure oxydirt. Um Rechenschaft über den Vorgang bei

Bildung der Leukonsäure zu erhalten, wurde krokonsaures Kali mit einer titrirten Chlorlösung zersetzt (als Indicator diente Indigsolution) und es fand sich, dass auf 1 Atom Krokonsäure 2 Atome Sauerstoff aufgenommen wurden. Die Analyse mehrerer Salze der neuen Säure lehrte, dass sie aus $C_{10}H_8O_{18}$ bestehe; ihre Entstehung geschieht daher so:

$$\underbrace{C_{10}H_2O_{10}}_{\text{Krokonsäure.}} + O_2 + \dot{H}_6 = \underbrace{C_{10}H_8O_{18}}_{\text{Leukonsäure.}}$$

Dieselbe ist farblos und ihre Salze sind es ebenfalls, daher ihr Name gewählt ist. Wie es scheint ist sie nicht krystallisirbar, sondern bildet einen sauren Syrup. Sie ist dreibasig und bildet in der Regel Salze mit 3 Atomen Basis, aber es wurde auch ein Kalisalz mit 1 Atom $\dot{K}$ erhalten, als man die mit Chlor entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit kohlensaurem Kali neutralisirte. Es entstand hierbei unter mannichfachem Farbenwechsel ein gelblichweisser Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_7KO_{18}$.

Leukonsaurer Baryt scheidet sich als flockiger, gelblichweisser Niederschlag aus, wenn die mittelst Chlor entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht wird. Ueber Schwefelsäure im Vacuo getrocknet, besteht das Salz aus $C_{10}H_5Ba_3O_{18}$.

Leukonsaures Silberoxyd ist hellgelb, im Vacuo oder bei 100° getrocknet grünlich gelb, und besteht aus $C_{10}H_5Ag_3O_{18}$. Es fällt nieder, wenn die mit Salpetersäure entfärbte Lösung des krokonsauren Kalis mit reinem kohlensauren Kali neutralisirt und mit Silbernitrat vermischt wird.

Leukonsaures Bleioxyd scheidet sich als blassgelber flockiger Niederschlag aus $C_{10}H_5Pb_3O_{18}$, wenn die mit Salpetersäure behandelte Lösung des krokonsauren Kalis mit Kalicarbonat, dann mit Essigsäure und schliesslich mit Bleizucker versetzt wird.

Die *Rhodizonsäure* wurde aus der bei der Kaliumbereitung stets auftretenden bekannten schwarzen Masse dargestellt. Man befreite letztere durch wiederholtes Schlämmen mit Steinöl von Kaliumstückchen, presste ab, wusch mit starkem Alkohol und hierauf mit wässrigem Weingeist, der zuletzt etwas Essigsäure enthielt, so lange, bis das Wasch-

wasser nicht mehr gefärbt war. Das Resultat war ein salbenartiges, hellgelbrothes Pulver, welches an der Luft kermesroth bis cochenilleroth wurde und nach Auswaschen mit verdünntem Weingeist und Trocknen im Vacuo unverändert aufbewahrt werden konnte.

Das so bereitete *rhodizonsaure Kali* ist frei von krokonsaurem und oxalsaurem, enthält aber wechselnde Mengen sehr fein vertheilter Kohle, wovon es ohne Auflösung nicht zu befreien ist. Es ist sammetartig anzufühlen, löst sich in etwa 150 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser, gar nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung ist rothgelb, reagirt neutral und bleibt bei Luftabschluss unverändert. Das im Vacuo getrocknete Salz besteht aus $C_{10}H_2K_2O_{12} + 2\dot{H}$ und verliert sein Wasser erst zwischen 150—180° vollständig. Das im Vacuo getrocknete Salz hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirte krokonsaure Kali, aber letzteres verliert seinen ganzen Wassergehalt beim Trocknen, ersteres enthält noch Wasserstoff in der wasserfreien Säure. — Bei der Analyse des Salzes wurde in einer besondern Probe der beigemengte Kohlegehalt ermittelt.

Rhodizonsaurer Baryt ist ein dunkelrother, mit verdünnter Salzsäure behandelt carminrother Niederschlag, gewaschen und getrocknet dunkelbraun, mit dem Polirstahl gerieben grüngelb schillernd. Obwohl die Analysen im Barytgehalt bedeutende Differenzen zeigen, so scheint doch die Zusammensetzung $C_{10}H_2Ba_2O_{12} + 2\dot{H}$ zu sein. Der Wassergehalt geht bei 100° fort.

Rhodizonsaures Bleioxyd fällt in dunkelrothen Flocken, die nach dem Waschen und Trocknen violett-blauschwarz werden. Trotz der mehrfach abweichenden Zahlen im Bleigehalt der Analysen muss das Salz aus $C_{10}HPb_3O_{12} + 2\dot{H}$ bestehend angenommen werden. Es verliert sein Wasser nur schwer bei 120° und bei 130° tritt schon Zersetzung ein. Ob sich bei der Wechselzersetzung der neutralen Salze von rhodizonsaurem Kali und Bleizucker, wobei stets die überstehende Flüssigkeit sauer reagirt, zwei Salze $C_{10}H_2Pb_2O_{12}$ und $C_{10}HPb_3O_{12}$ bilden und daher die Diffe-

renz im Bleigehalt ruht, oder ob die Rhodizonsäure, wie die Phosphorsäure dreibasig sei, oder ob das obige Salz mit 3 At. Pb ein basisches sei, wagt der Verf. nicht zu entscheiden. Die Constitution des auf analoge Art dargestellten Silbersalzes aber spricht für die Tribasicität.

Rhodizonsaures Silberoxyd ist ein dunkelpurpurrother Niederschlag, etwas in Wasser löslich. Im Vacuo wird es metallgrün und bildet dünne Häutchen. Seine Zusammensetzung schwankt und nur einmal lieferte es Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}HAg_3O_{12}$ gut übereinstimmen.

Nach den angeführten Untersuchungen ist die wahrscheinlichste Formel für die wasserfreie Rhodizonsäure $C_{10}H_4O_{12}$, und sie ist dreibasig. Vergleicht man hiermit die der Krokonsäure, $C_{10}H_2O_{10}$, so unterscheidet sich letztere von ersterer nur durch den Mindergehalt von 2 At. $\dot{H}$. Es kann also die Umbildung der Rhodizonsäure in Krokonsäure nur durch den Austritt von Wasser vor sich gehen, und die bisherige Annahme von der gleichzeitigen Entstehung der Oxalsäure bei diesem Process war nicht nothwendig. Die Versuche lehrten auch in der That, dass unter Umständen gar keine Oxalsäure bei jener Umbildung auftritt, wie auch Brodie (a. a. O.) beobachtete. Wenn nämlich die völlig neutrale Lösung des möglichst reinen rhodizonsauren Kalis verdampft wird, so hinterbleibt ein rothbrauner Rückstand, der sich neutral in Wasser vollständig wieder auflöst und keine Oxalsäure enthält. Auch längere Berührung mit Sauerstoff veranlasst keine Absorption des letzteren. Wird aber die Lösung mit Kali oder kohlensaurem Kali versetzt, so tritt Sauerstoffaufnahme ein und es entsteht oxalsaures Kali neben krokonsaurem und einer schwarzbraunen, extractartigen Materie. Hierbei geht indess keine einfache Spaltung der Rhodizonsäure vor sich, denn die Quantität der gebildeten Krokonsäure und Oxalsäure steht in gar keinem Verhältniss zu der Menge der zersetzten Rhodizonsäure und es erstreckt sich die Zersetzung wahrscheinlich auch auf das krokonsaure Salz. Directe Versuche gaben jedoch keinen Aufschluss, denn eine selbst alkalische Lösung von krokonsaurem Kali wurde durch

Sauerstoff gar nicht verändert, eine angesäuerte Lösung von rhodizonsaurem Kali durch Chamäleon unter Kohlensäureentwicklung oxydirt und eine ebensolche durch Chlorwasser oder Salpetersäure in leukonsaures Kali verwandelt; selbst nicht oxydirende Säuren entfärbten die Lösung des rhodizonsauren Kalis und in dieser bewirkten dann Blei- und Barytsalze einen schmutzig gelben Niederschlag, und ein gleiches geschah, als Alkalien mit der Lösung gekocht und darauf abgesättigt wurden. Die Niederschläge waren keine krokonsauren Salze, vielmehr wies eine Analyse des Bleiniederschlags nahezu die Zusammensetzung des wasserfreien dreibasigen rhodizonsauren Bleioxyds aus. Erst wenn die Lösung des rhodizonsauren Kalis mit überschüssigem Alkali lange Zeit im Wasserbad verdampft wird, findet man in ihr Krokonsäure, aber keine Oxalsäure; war jedoch das rhodizonsaure Kali nicht ganz rein, dann zeigte sich auch Oxalsäure. Die Ursache der Bildung dieser letztern sucht der Verf. in der Beimischung einer Substanz, welche durch Einwirkung des Kalis auf Steinöl entsteht und dem aus der schwarzen Masse dargestellten rhodizonsauren Kali durch Weingeist nur schwer entzogen werden kann. Behandelt man daher rhodizonsaures Kali wiederholt mit kaltem Wasser, so liefert der erste Auszug bei Verdampfung mit Kali einen bräunlichen Rückstand, der Krokonsäure und Oxalsäure enthält, die letzten Auszüge geben, ebenso behandelt, einen schwefelgelben Rückstand von krokonsaurem Salz, frei von Oxalsäure.

Dieselben Beobachtungen rücksichtlich der constanten Abwesenheit der Oxalsäure bei Zersetzung des rhodizonsauren Kalis hat auch Brodie (a. a. O.) gemacht; aber die von ihm Rhodizonsäure genannte Säure war aus reinem Kohlenoxyd-Kalium gewonnen und hatte nach seinen wenn auch schwankenden Analysen eine andere Zusammensetzung, nämlich im Kalisalz $C_{20}O_{16}K_6$. Da er nun der Krokonsäure dieselbe Formel wie der Verf. $C_{10}O_{10}$ zutheilt, so muss die Verwandlung der erstern in die letztere unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser vor sich gehen: $C_{20}O_{16}K_6 + 2\dot{H} + O_6 = 2. C_{10}K_2O_{10} + \dot{K}\dot{H}$.

Wie diese widersprechenden Angaben über die Zusammensetzung der Rhodizonsäure zu deuten sind, lässt sich vorläufig nicht absehen.

V.

Spaltung der Piperinsäure durch Kali.

Die durch Zersetzung des Piperins (s. dies. Journ. LXXII, 53) entstehende Piperinsäure ist nach A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 280) eine Substanz, welche in naher Beziehung zur Catechusäure steht. Diess lehrt ihr Verhalten gegen Kalihydrat.

Schmilzt man mit ein wenig Wasser vermischtes Kalihydrat und trägt Piperinsäure ein, so lange noch merkliche Gasentwickelung stattfindet, löst die erkaltete Masse in Wasser und übersättigt sie schwach mit Schwefelsäure, so scheidet sich eine schwarze huminartige Substanz ab und die Lösung enthält neben Essig- und Oxalsäure eine neue Säure, welche der Verf. *Protocatechusäure* nennt, wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Catechusäure.

Man erhält sie, wenn das Filtrat von der huminartigen Substanz eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Weingeist ausgekocht wird. Letzterer nimmt das Kalisalz der Säure auf, und aus diesem scheidet man die Säure durch Zusatz von Bleizucker zu der wässrigen Lösung desselben ab. Der anfangs gelblich fallende Niederschlag wird beseitigt und der nachher entstehende weisse wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelblei ablaufende farblose Filtrat liefert beim Eindampfen garbenförmig gruppirte Krystalle und Blättchen der Säure. Diese hat folgende Eigenschaften:

Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung giebt mit Bleizucker einen weissen flockigen in Essigsäure, Kali und Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Chlorbaryum und

Ammoniak erst nach Zusatz von Weingeist eine Fällung, mit überschüssigen Basen an der Luft braune Färbung. Eisenchlorid färbt sie grün, nachheriger Zusatz von Kali dunkelroth und späterer Zusatz von Salzsäure violett. Reine Eisenoxydulsalzlösung verändert die Farbe nicht, aber enthält es Spuren Eisenoxyds, dann entsteht violette Farbe. Essigsaures Kupferoxyd bewirkt beim Erwärmen die Ausfällung eines rothen Pulvers, welches kein Oxydul ist. Silbernitrat und Ammoniak geben einen schwarzen Niederschlag.

Die Analyse der Säure und zweier Bleisalze führten zu der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2\dot{H}$ für die krystallisirte Säure. Das eine Bleisalz, welches sich aus Essigsäure in krystallinischen Körnern ausschied, hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_5PbO_8 + 2\dot{H}$ und verlor sein Wasser erst bei 140°, bei 100° dagegen nichts; das andere flockig ausgefällte hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_4Pb_2O_8 + \dot{P}b\dot{H}$ bei 100°. Nach letzterem betrachtet der Verf. die Säure als zweibasige.

Erhitzt schmilzt die Protocatechusäure und zerlegt sich fast ohne Rückstand in Kohlensäure und Brenzcatechin: $C_{14}H_6O_8 - 2\ddot{C} = C_{12}H_6O_4$. Das Destillat erstarrt zu krystallinischen farblosen Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht lösen, mit Eisenchlorid dunkelgrün, mit Weinsäure, Ammoniak und wenig Eisenchlorid violett sich färben und mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag geben.

Vergleicht man diese Säure mit der bisher als Catechusäure bezeichneten, so verhält sie sich dazu rücksichtlich ihrer Zusammensetzung wie ein homologes Glied, vorausgesetzt, dass Hagen's Formel $C_{16}H_8O_8 + 2\dot{H}$ oder Delff's Formel $C_{16}H_9O_9 + \dot{H}$ wasserfrei als $C_{16}H_8O_8$ ins Auge gefasst wird. Es scheint aber noch eine andere Catechusäure zu geben, welcher nach Zwenger's Analysen die Formel $C_{18}H_{10}O_8$ zukommt, also ein zweites homologes Glied darbietet.

Die Formel, welche Neubauer der Catechusäure zutheilt, $C_{17}H_{12}O_{10}$, betrachtet der Verf. nicht im Widerspruch stehend mit der vorigen Annahme; vielmehr müsse man

dieselbe in $C_{17}H_{11}O_{10}$ umändern und verdoppeln, dann erhalte man ein Gemisch der beiden Catechusäuren $C_{16}H_8O_6 + 2\dot{H}$ und $C_{18}H_{10}O_8 + 2\dot{H}$ in gleichen Aequivalenten, und das sei es, was Neubauer analysirt habe. Damit stimme die bei 100° getrocknete Säure $C_{17}H_8O_7$ überein, indem nämlich die eine $C_{18}H_{10}O_8$ anfangs 2 At. Wasser verliere, während die andere $C_{16}H_8O_6$ unverändert bleibe und daraus entstehe natürlich $C_{34}H_{18}O_{14} = 2.C_{17}H_8O_7$.

Wenn dem so ist, so besitzen wir also drei homologe Säuren, die sich sehr ähnlich sind:

Protocatechusäure	$C_{14}H_6O_8$.
Deuterocatechusäure	$C_{16}H_8O_8$.
Tritocatechusäure	$C_{18}H_{10}O_8$.

Die von Hesse neuerlich beschriebene Carbohydrochinonsäure (s. dies. Journ. LXXIX, 315) hat so viel Aehnlichkeit bei gleicher Zusammensetzung mit der Protocatechusäure, dass man beide für identisch halten müsste, wenn nicht das Product der trocknen Destillation derselben, obwohl isomer, doch verschieden wäre.

Die Spaltung der Piperinsäure durch Kali geht nach folgendem Schema vor sich:

$$C_{24}H_{10}O_8 + 16\dot{H} = C_{14}H_6O_8, C_4H_4O_4, C_4H_2O_8, 2\ddot{C} \text{ und } 14H.$$

Die bedeutende Menge der huminartigen Substanz scheint ein weiteres Veränderungsproduct der Protocatechusäure durch überschüssiges Alkali zu sein.

VI.

Umwandlung der Salicylsäure in Oxysalicylsäure und Oxyphenylsäure.

So wie es Lautemann früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 124) gelungen war, aus der Bijodsalicylsäure durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali Gallussäure

d. h. Bioxysalicylsäure zu erhalten, so ist es ihm gelungen, aus der Monojodsalicylsäure auf diese Weise Oxysalicylsäure darzustellen (Ibid. p. 372).

Diese Säure krystallisirt in harten gut ausgebildeten Nadeln, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen und aus $\dot{H}.C_{14}H_5O_7$ bestehen. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau.

Bei 193° schmelzen die Krystalle und bei wenig höherer Temperatur zerfallen sie in Kohlensäure und Oxyphenylsäure ohne weiteres Nebenproduct. Die Oxyphenylsäure, $C_{12}H_6O_4$, ist wesentlich nichts anderes als Brenzcatechin, ihm ist jedoch bald mehr, bald weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt.

Anm. d. Redact. Ob die von Strecker (siehe den vorstehenden Artikel) aus der Piperinsäure dargestellte Protocatechusäure mit der Oxysalicylsäure nur isomer oder identisch sei, lässt sich aus den spärlichen Angaben Lautemann's über die Reactionen der letzteren noch nicht ersehen. Die Entstehung von Brenzcatechin bei trockner Destillation stimmt ganz für Identität, die Reaction mit Eisenchlorid spricht dagegen. Es verdient dieser Gegenstand genauere Prüfung Seitens der im Besitz jener Säuren befindlichen Experimentatoren.

VII.

Notizen.

1) Bestimmung des Zinns in seinen Erzen.

Die gegenwärtig in der Praxis angewandten Methoden zur Bestimmung des Zinngehaltes der Zinnerze sind nicht sehr genau und weniger anwendbar auf arme Erze als auf solche, die durch mechanische Aufbereitung angereichert wurden. Man begnügt sich auf den Hütten mit rasch ausführbaren Versuchen, die nur annähernde Resultate geben,

weil eine genaue Zinnbestimmung bis jetzt selbst für den Chemiker eine schwierige Arbeit war.

Moisenet (*Compt. rend. t. LI*, *p.* 205) beschreibt ein praktisches Verfahren, das sich auf folgende fünf Operationen gründet:

1) Behandlung mit Königswasser; Reinigung des Erzes.

2) Reduction mit überschüssiger Kohle.

3) Lösung des Zinns und Eisens durch Chlorwasserstoffsäure.

4) Fällen des Zinns aus der salzsauren Lösung durch Zink.

5) Schmelzen des gefällten Zinns mittelst eines Bades aus Stearinsäure.

Die Fällung des Zinns durch Zink geht ziemlich rasch vor sich und wird nur in noch stark saurer Flüssigkeit beendigt. Das Chlorzinn und die Menge der freien Säure sind (ausser den elektrischen Wirkungen) von Einfluss auf die Form des Niederschlags. Man erhält, nach den Umständen glänzende Nadeln; Schuppen, theils glatt, theils mit gezahntem Rande, theils farnkrautartig gestreift und perlmutterglänzend; einen moosartigen Niederschlag; endlich einen schlammigen Niederschlag, der durch die eingeschlossenen Wasserstoffblasen ganz das Ansehen eines grauen Schwammes erhält. Dieser letztere Zustand charakterisirt immer das Ende einer Fällung, denn er entspricht einer sehr verdünnten Zinnlösung.

Den aus den Unreinigkeiten des käuflichen Zinks entspringenden Nachtheil vermeidet man dadurch, dass man das Zink in Gestalt eines Knopfes anwendet, den man an einem Kupferdraht in die Flüssigkeit hängt. Das Zinn schlägt sich um den Zinkknopf herum in Form einer nicht anhaftenden Hülle nieder, aus welcher man den Zinkknopf der mit den Unreinigkeiten bedeckt ist, welche dem angegriffenen Theil entsprechen, leicht herausnehmen kann.

Diese Zinnhülle wird in einer Porcellanschale mit einem Achatpistill zusammengedrückt, und die so erhaltene Masse unter Zusatz eines Stückchen Stearinkerze in einigen Minuten geschmolzen, Das erhaltene Korn ist reines Zinn.

Die häufigsten Gangarten in den Zinnlagern sind die einschliessenden Gebirgsarten, wie Granit, Porphyr, Schiefer; die nicht metallischen Mineralien Quarz, Feldspath, Turmalin, Glimmer, Flusspath, Chlorit und die metallischen Mineralien Pyrit, Arsenkies, Kupferkies, Kupferglanz, Eisenoxyd, Blende, Wolfram. Keine dieser Gangarten hindert die Anwendnng des beschriebenen Verfahrens.

---

2) Einige Reactionen der Kalk- und Magnesiasalze.

Die wichtige Rolle, welche Gyps und Dolomit in der Sedimentärformation spielen, veranlasste J. Sterry Hunt (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 1003) einige Versuche mit den Kalk- und Magnesiasalzen zu machen, in der Hoffnung, über die Entstehung der Gesteine Aufschluss zu erhalten.

Er kam zu folgenden Resultaten:

1) Wird eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron allmählich zu einer Kalk- und Magnesiasalze enthaltenden Flüssigkeit gesetzt, so fällt anfangs aller Kalk in Form von fast reinem Carbonat, dann doppelt-kohlensaure Magnesia, welche sich als wasserhaltiges Carbonat abscheidet.

2) Kohlensaurer Kalk erfordert zu seiner Lösung ungefähr 1000 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser; seine Löslichkeit wird viel vergrössert durch die Gegenwart von schwefelsaurem Natron oder schwefelsaurer Magnesia. Es bilden sich die Bicarbonate von Natron oder Magnesia mit schwefelsaurem Kalk, welcher gefällt wird, wenn man Alkohol zu den Lösungen giesst. Wenn man eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kalk, der schwefelsaure Magnesia zugefügt ist, bei einer Temperatur zwischen 40 und 80° verdampft, so scheidet sich krystallinischer Gyps aus, während die Magnesia als Bicarbonat gelöst bleibt und sich nur bei weiter fortgeschrittener Verdampfung ausscheidet. Diese Reactionen finden auch statt bei Gegenwart von Kochsalz.

3) Wenn kohlensaures Magnesia-Hydrat bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk erhitzt wird, so entsteht ein Doppel-Carbonat von Kalk und Magnesia, welches identisch mit

dem Dolomit zu sein scheint. Der Verf. erhielt es durch Erhitzen auf 140—200° eines Gemenges der zwei Carbonate in Gegenwart von kohlensaurem Natron, Chlorcalcium oder Chlornatrium. Ein Theil der kohlensauren Magnesia geht immer in den Zustand des Magnesits über, der nicht fähig ist, in Verbindung mit dem kohlensauren Kalk zu treten.

Bei dem Versuche Marignac's, ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Chlormagnesium auf 200° zu erhitzen, bildet sich Dolomit, gemengt mit Magnesit; bei Morlot's und Haidinger's Versuch dagegen, wo statt Chlormagnesium schwefelsaure Magnesia angewendet wurde, erhielt der Verf. nur Magnesit (der fast rein war), gemengt mit kohlensaurem und schwefelsauren Kalk.

Unter den Gyps-Epigenien muss es ohne Zweifel welche geben, die durch Verdampfung neutraler Wässer entstanden sind, welche wie das Meerwasser, die Elemente von schwefelsauren Kalk neben löslichen Chlorüren enthalten. Die meisten flözartig geschichteten Gypse finden sich aber mit magnesiahaltigen Kalksteinen, und es erklärt sich dieses auffallende Zusammenvorkommen von Gyps und magnesiahaltigen Carbonaten aus den angegebenen Reactionen.

---

3) Löslichkeit des kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kalks in Ammoniaksalzen.

Man nimmt allgemein an, dass der kohlensaure Kalk nur in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser aufgelöst bleiben kann, und erklärt daraus die Bildung des Kalktuffs, der Tropfsteine etc.

Ch. Mène (*Compt. rend. t. LI, p.* 180) hat in Bezug auf die Löslichkeit der oben genannten Kalksalze folgende Beobachtungen gemacht.

Wenn man eine Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron oder Kali fällt, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Kalk; setzt man ...nn eine Lösung von Chlorammonium zu, so löst sich ...lbe augenblicklich und so leicht auf, dass im umge-

kehrten Fall, d. h. wenn der Kalk in Gegenwart eines Ammoniaksalzes (ausser oxalsaurem Ammoniak) durch diese Mittel gefällt werden soll, gar kein Niederschlag erscheint, selbst nicht beim Kochen der Flüssigkeit, wobei nur Ammoniakgeruch zu bemerken ist. Unter denselben Umständen löst sich auch der phosphorsaure und der schwefelsaure Kalk. Die Reaction tritt sowohl mit schwefelsaurem und salpetersauren als mit salzsaurem Ammoniak ein; kohlensaures und phosphorsaures Ammoniak lösen den Niederschlag nicht wieder auf. Kohlensaures Natron und Kali im Ueberschuss zu dem kohlensauren Kalk gefügt lösen ihn, während die Bicarbonate dieser Basen ihn nicht lösen.

Bringt man natürlichen kohlensauren Kalk (Kreide von Meudon, Jurakalk etc.) in destillirtem Wasser mit einem Stück Salmiak nur während einigen Augenblicken zusammen und filtrirt, so erhält man durch oxalsaures Ammoniak einen reichlichen Niederschlag. Lässt man einen Knochen mit einem grossen Ueberschuss an Salmiaklösung einige Stunden digeriren, so wird er eben so weich, wie in einer Auflösung von Kohlensäuregas oder in einer Säure. Man kann durch oxalsaures Ammoniak nachweisen, dass fast aller Kalk gelöst ist, und der Versuch möchte sich zu zu einem interessanten Collegienversuch eignen.

Hieraus folgt, dass man bei Analysen zur Erkennung und Bestimmung der Kalksalze nur oxalsaures Ammoniak anwenden darf, und dass in den Mineralwässern, welche nicht sauer sind und ein Ammoniaksalz enthalten (Ammoniak und dessen Salze sind fast in allen Mineralwässern aufgefunden worden), die grosse Menge von kohlensaurem Kalk oder anderen Kalksalzen nur der Gegenwart dieses Ammoniaksalzes zuzuschreiben ist und nicht dem Umstand, dass Kohlensäure ein Alkalibicarbonat bildet, denn diese Bicarbonate lösen den kohlensauren Kalk nicht auf. Man muss ferner ein Wasser, welches viel Carbonate oder Kalksalze enthält, auf Ammoniaksalze untersuchen, weil letztere die Löslichkeit der Kalksalze erleichtern.

In der Natur, wo fast alle Wässer von organischen Ueberresten herrührende Ammoniaksalze enthalten, können

die Kalksteine sich lösen und durch Verdampfung des Wassers Niederschläge, Tropfsteine etc. bilden. Es scheint diess zugleich die Beobachtung zu erklären, dass die Mineralwässer im Allgemeinen nicht sauer sind, und dass die Luft in Tropfsteinhöhlen nicht mehr Kohlensäure enthält, als die an anderen Orten. Endlich ist es wahrscheinlich, dass die Pflanzen die Kalksalze nur aus einer Lösung der Kalksteine in den Ammoniaksalzen des Düngers etc. aufnehmen.

---

4) Ueber einige Eigenschaften des Nickels.

Ch. Tissier (*Compt. rend. t. L, p.* 106) hat einige Versuche mit Nickel gemacht, aus denen er den Schluss zieht, dass dasselbe nicht wie gewöhnlich geschieht in der Spannungsreihe unmittelbar neben das Eisen gestellt werden darf, mit dem es im Atomgewicht, seinen Verbindungen und besonders in seinen Salzen so viele Aehnlichkeit hat.

Geschmolzenes und gut gereinigtes Nickel fällte während 15 Stunden aus einer Lösung von Salmiak und Kupfervitriol (1 Th. Salze auf 10 Th. Wasser) kein Kupfer und verlor nichts an Gewicht. Eine Platte aus Aluminiumbronze nahm unter denselben Umständen um 0,060 Grm. ab und eine Neusilberplatte (Kupfer mit $\frac{1}{4}$ Nickel) verlor 0,072 Grm.

Säuren greifen, ausser Salpetersäure, das geschmolzene Nickel in der Kälte nur sehr schwach an. Von 18 Grm. geschmolzenem Nickel lösten sich während 15 Stunden in einer mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnten Schwefelsäure nur 0,032 Grm., in käuflicher rauchender Salzsäure nur 0,15 Grm.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, welche Eisen, Zink, Kupfer, Blei und Zinn unter den gleichen Umständen geben würden, so ergiebt sich, dass das Nickel höher als diese steht und sich dem Silber nähert, das gleichfalls nur von Salpetersäure angegriffen wird.

Da es ausserdem auch gut gewalzt und zu Draht gezogen werden kann und in diesem Zustande nach Wertheim's Versuchen sich seine Zähigkeit zu der des Eisens wie 90 : 70 verhält, so empfiehlt es der Verf. zu allgemeinerer Anwendung in der Technik.

---

5) Ueber den Peru-Guano.

Die auffällige Wirkung des Guanos auf den Ernteertrag, welche man gewöhnlich den reichen Stickstoffverbindungen desselben zuschreibt, kann nach Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 11) darin ihren Grund nicht immer haben. Denn wenn man zwei Stücken desselben Ackers, das eine mit Guano, das andere mit einer den Stickstoffgehalt desselben gleichkommenden Quantität Ammoniaksalzen düngt, ist der Ertrag beider oft sehr verschieden. Betrachtet man den anderen wesentlichen Düngbestandtheil des Guanos, die Phosphate, so kann auch in ihnen die schnelle Wirkung des Guanos allein nicht gesucht werden, denn ein Parallelversuch mit einer mehr als äquivalenten Menge Knochenmehl lehrt die geringe Wirkung des letzteren im ersten Jahre. Der Verf. ist daher der Ansicht, dass die rasche Wirkung des Guanos auf seinem Gehalt an Oxalsäure beruht, deren Quantität in den verschiedenen Guanosorten sehr wechselnd ist und im umgekehrten Verhältniss zu der vorhandenen Harnsäure zu stehen scheint. Zieht man Guano mit kaltem oder kochendem Wasser aus, so liefert das Filtrat viel neutrales oxalsaures und etwas phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak. Stellt man Guano mit Wasser eine Zeit lang hin, so ist nur wenig Oxalsäure, dagegen viel Phosphorsäure in der Lösung. Diess ist erklärlich, weil das zuerst gelöste Ammoniakoxalat sich mit dem phosphorsauren Kalk umsetzt; daher enthält die Lösung keine Spur Kalk. Da aber Ammoniakoxalat anf zwei- und dreibasig-phosphorsauren Kalk fast ganz ohne Wirkung ist, so muss ein anderes Salz die Lösung des Kalkphosphats bewerkstelligen, ehe es durch das

Oxalat zersetzt werden kann, und dieses ist das schwefelsaure Ammoniak. Sobald dieses etwas Kalkphosphat gelöst hat, wird der Kalk durch Oxalsäure niedergeschlagen und das schwefelsaure Ammoniak wieder regenerirt, es kann also von Neuem wirken. Directe Versuche lehren, dass ein Gemisch von oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Kalk, dem man ein wenig schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak zusetzt, sehr schnell sich zersetzt, indem der phosphorsaure Kalk sich in oxalsauren Kalk verwandelt.

Inzwischen scheint die Umsetzung des Kalkphosphats im Guano nur anfangs sehr schnell und dann langsam vor zu gehen, wahrscheinlich weil später das Kalkoxalat das unzersetzte Phosphat überkleidet.

Wird das Wasser, welches man auf den Guano giesst, etwas durch Schwefelsäure angesäuert, so ist die Umsetzung sehr schnell ganz vollständig, und die Lösung enthält keine Oxalsäure mehr. Dasselbe wirkt Essigsäure, ja sogar kohlensaures Wasser.

Es wird daher sehr zweckmässig sein, wenn die Landwirthe den Guano vor dem Ausstreuen mit sehr verdünnter Schwefelsäure befeuchten, bis die feuchte Masse sauer reagirt.

Es ist ferner einleuchtend, dass die starke Befeuchtung des Guanos seinen Werth beim Aufbewahren sehr beeinträchtigt, indem das gebildete phosphorsaure Ammoniak durch Abdunsten Verlust an Ammoniak erleidet. Daher der bekannte Stickstoffverlust.

Es ist endlich klar, dass der Werth des Guanos durch Analyse nur dann richtig gewürdigt wird, wenn man die vorhandene Oxalsäure nicht ausser Augen lässt.

VIII.

Ueber Cäsium und Rubidium. — Verbesserter Apparat für Spectralbeobachtungen.

Die ausführlichere Mittheilung über die beiden neuen Metalle, deren Auffindung schon früher (s. dies. Journ. LXXX, 477. LXXXII, 463) angekündigt war, entnehmen wir Bunsen's und Kirchhoff's zweiter Abhandlung (Pogg. Ann. LXIII, 337).

Das Cäsium und Rubidium finden sich, wie es scheint, fast stets neben einander, zugleich mit den übrigen Alkalimetallen, in verschiedenen Mineralien und Mineralquellen vor. Ihre geringe Menge und die ausserordentliche Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen des Kaliums haben sie bis zu der jetzigen Periode der Spectralbeobachtungen unbekannt gelassen; sie sind daher die ersten sprechenden Zeugen für die hohe Wichtigkeit jener neuen Methode der Untersuchung, die wir in ihrer jüngsten Modification am Ende dieser Mittheilung beschreiben wollen.

Cäsium. Verhältnissmässig am reichlichsten findet sich das Cäsium neben Natrium, Kalium, Lithium und Rubidium unter den Alkalimetallen der Dürkheimer Soolquellen, welche das Material zur Darstellung seiner Verbindungen abgegeben haben. Ausserdem ist es bis jetzt im Kochbrunnen zu Wiesbaden, im neuen Sprudel zu Soden und im Lépidolith gefunden worden.

Die Ausscheidung des Cäsiums geschieht in Gestalt des Platinchlorid-Doppelsalzes, welches schwerer löslich ist als Kalium-Platinchlorid, und von diesem durch Behandlung mit Wasser getrennt wird. Wenn nach bekannten Methoden die alkalischen Erden entfernt und nur noch die Alkalien anwesend sind, fällt man Cäsium und Rubidium nebst Kali durch Platinchlorid und trennt diese drei dadurch von Natrium und Lithium. Der Platinniederschlag wird etwa 20 Mal mit wenig Wasser ausgekocht, wodurch das Kaliumsalz in Lösung geht, und als Zeichen für die fortschreitende Reinigung prüft man zeitweilig den unge-

lösten Platinsalzrückstand im Spectralapparat. Wenn die Kalilinien noch stark auftreten, ist von den blauen Cäsiumlinien noch nichts zu sehen. Dann glüht man den immer hellgelber sich färbenden Platinniederschlag im Wasserstoffstrom, zieht die Chloride mit Wasser aus und fällt deren verdünnte kochende Lösung mit Platinchlorid. Der Platinniederschlag wird wie das erste Mal mit Wasser ausgekocht und dieselben Operationen des Glühens, Auslaugens und Fällens so oft wiederholt, bis das hellgelbe Platinsalz endlich die Kalilinien gar nicht mehr, sondern nur die blauen Linien zeigt. Dann besteht dasselbe aus dem Platindoppelsalz des Cäsiums und Rubidiums. Um diese beiden von einander zu scheiden, verwandelt man die geglühten Chloride in Sulfate, macht diese durch Baryt zu $\frac{4}{5}$ ätzend und zu $\frac{1}{5}$ kohlensauer und zieht durch wiederholte Digestion mit wenig absolutem Alkohol das Cäsiumoxyd aus. Das rückständige Rubidium enthält noch Cäsium, aber das Cäsium ist frei von Rubidium.

Aus 44200 Kilogrammen Dürkheimer Soolwasser wurden in Summa erhalten: 9,237 Grm. Rubidiumchlorid und 7,272 Grm. Cäsiumchlorid. Die Verarbeitung geschah so, dass aus jenem Soolwasser eine Mutterlauge von 240 Kilogrm. dargestellt und diese mit Schwefelsäure in Sulfate verwandelt, hierauf mit salpetersaurem Baryt und ein wenig Aetzbaryt gefällt und das Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit starkem Weingeist ausgezogen wurde. Aus der alkoholischen Lösung entfernte man durch kohlensaures Ammoniak das meiste Lithion, verdampfte das Filtrat und glühte den Rückstand, worauf dieser in Wasser gelöst und nach Filtrirung wieder verdampft und mit Alkohol extrahirt wurde. Dieser Auszug gab mit Platinchlorid einen Niederschlag, der fast nur aus den Chloriden des Cäsiums und Rubidiums bestand. Aus dem in Wasser gelösten Rückstand von der ersten Behandlung mit Weingeist wurden nach oben zuerst angeführter Methode das noch vorhandene Cäsium und Rubidium ausgefällt und von Kali rein gekocht.

Das *Atomgewicht des Cäsiums* wurde in dem Chlorid ermittelt, welches durch sechsmalige Scheidung vom Rubidium

erhalten war. Die Antheile 4—6 gaben gut übereinstimmenden Chlorgehalt und daraus berechnet sich das Atomgewicht des Cs = 123,35 (H = 1.), unter den einfachen Körpern eines der höchsten.

Metallisches Cäsium wurde durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcäsiums darzustellen versucht, aber das an dem Eisendraht der negativen Electrode sich abscheidende Metall stieg an die Oberfläche und verbrannte. Das *Amalgam* dagegen lässt sich sehr leicht aus der Chlorcäsiumlösung gewinnen, und wenn man einen kräftigen Strom anwendet, wird es silberweiss, körnig, krystallinisch erhalten. Es ist gegen die Amalgame der andern Alkalimetalle, auch des Rubidiums, positiv elektrisch und demnach ist das Cäsium *der positivste aller einfachen Körper.*

Die *Oxyde des Cäsiums.* Wenn man geschmolzenes Chlorcäsium durch einen galvanischen Strom reducirt, so löst sich das reducirte Metall theilweis in dem Chlorid auf und bildet ein Subchlorid. Es ist daher kaum zweifelhaft, dass das Cäsium ein Suboxyd bildet. Ob es auch ein Superoxyd bildet, ist nicht untersucht, aber wahrscheinlich.

Das Oxydhydrat, durch vorsichtige Zersetzung des Sulfats mit Barytwasser und Abdampfen in einer Silberretorte dargestellt, ist eine graue Masse, die schon unter der Glühhitze schmilzt und spröde, nicht deutlich krystallinisch erstarrt. Sie enthält 1 Atom Wasser, womit sie sich verflüchtigt, ist höchst zerfliesslich, erhitzt sich mit Wasser beträchtlich, löst sich in Alkohol leicht auf und wirkt sehr ätzend.

Kohlensaures Cäsiumoxyd. Das *neutrale* Salz erhält man am leichtesten durch Glühen des Oxydhydrats mit kohlensaurem Ammoniak. Aus der syrupdicken Lösung scheiden sich undeutliche, sehr zerfliessliche und leicht schmelzbare wasserhaltige Krystalle aus. Das wasserfreie Salz ist sandig, schmilzt in der Rothgluth, verdampft in Weissgluth, ohne Kohlensäure zu verlieren, und zieht aus der Luft bebegierig Wasser an. Die Lösung reagirt stark alkalisch, fühlt sich seifenartig an und ätzt die Haut. In 100 Th. Alkohol lösen sich bei 19° C. 11,1 Th. und beim Kochen

20,1 Th. Salz, die Lösung giebt kleine körnige Krystalle. Seine Zusammensetzung ist $\dot{\mathrm{Cs}}\ddot{\mathrm{C}}$.

Das *saure* Salz, $\dot{\mathrm{Cs}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{H}}\ddot{\mathrm{C}}$, entsteht aus dem neutralen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Es bildet grosse gestreifte, luftbeständige Prismen von schwach alkalischer Reaction, welche in Wasser gekocht Kohlensäure abgeben.

Salpetersaures Cäsiumoxyd, $\dot{\mathrm{Cs}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$, krystallisirt in glasglänzenden hexagonalen Prismen mit Hexagonaldodekaëder combinirt oder schnell ausgeschieden in langen gestreiften Prismen, die unter der Glühhitze schmelzen und später Sauerstoff ausgeben. Das Salz ist dem Salpeter in Geschmack und sonstigem Verhalten sehr ähnlich; in Wasser löst es sich etwas schwieriger (bei $+3{,}2^0$ C. in 9,4 Th.); in absolutem Alkohol, wie der Salpeter, nur sehr wenig.

Schwefelsaures Cäsiumoxyd. Das *neutrale* Salz scheidet sich bei langsamem Verdunsten in kleinen undeutlichen, harten Krystallen, $\dot{\mathrm{Cs}}\dddot{\mathrm{S}}$, aus, die sich in 0,63 Th. Wasser von -20^0 C., gar nicht in Alkohol lösen und einen bittern Geschmack besitzen. Sie sind luftbeständig, schmelzen in Gelbglühhitze und bilden mit den Sulfaten des Kobalt- und Nickeloxyduls und der Magnesia schön krystallisirbare Doppelsalze mit 6 Atomen Wasser, mit schwefelsaurer Thonerde einen Alaun in regulären Krystallen.

Das *saure* Salz erhält man, wenn kohlensaures Cäsiumoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure bis nahe zum Glühen erhitzt und die krystallinisch erstarrte Masse aus Wasser krystallisirt wird. Es bildet kurze rhombische Prismen, welche sauer reagiren und in hoher Temperatur die Hälfte ihrer Schwefelsäure verlieren.

Chlorcäsium krystallisirt in Würfeln oder federförmig, schmilzt schon in angehender Rothgluth und verflüchtigt sich leichter als Chlorkalium. Es zieht leicht Wasser an und zerfliesst, an der Luft geglüht wird es leicht basisch.

Mit Platinchlorid liefert es eine hellgelbe Verbindung, die aus mikroskopischen Octaëdern besteht und sich viel schwieriger als das entsprechende Kaliumsalz in Wasser löst. Denn 100 Th. Wasser lösen bei

0° C.	0,021 Th.
11° „	0,072 „
40° „	0,118 „
68° „	0,234 „
100° „	0,382 „

Rubidium. Dieses Metall wurde aus dem sächsischen Lepidolith gewonnen, welcher (im Betrag von 150 Kilogrm,) mit Kalk aufgeschlossen und nach Entfernung der Erden auf dieselbe Weise mit Platinchlorid verarbeitet wurde wie die Alkalien der Dürkheimer Soole zur Abscheidung des Cäsiums (s. oben). Das gefällte Platinchlorid-Rubidium reinigte man auf dieselbe Art wie das entsprechende Cäsiumsalz, und ein auf solche Weise vielmals gereinigtes Rubiumchlorid wurde zur Bestimmung des Atomgewichts verwendet. Das Rubidium findet sich spurenweis fast in allen den Mineralquellen, wo Cäsium vorkommt.

Das Atomgewicht des Rubidiums ist $= 85,36$ ($H = 1.$).

Metallisches Rubidium wurde auf gleiche Weise wie das Cäsium darzustellen versucht und mit demselben Erfolg. Was nicht verbrannte, löste sich im Chlorid zu einem Subchlorür mit smalteblauer Farbe und die Masse löste sich in Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zu einer alkalischen farblosen Flüssigkeit. Dieselbe Erscheinung bietet Chlorkalium dar.

Das *Amalgam* des Rubidiums erhält man leicht wie das Cäsiumamalgam, es bildet eine silberweisse krystallinische Masse, die Wasser zersetzt, gegen Kaliumamalgam positiv ist und sich leicht an der Luft zersetzt.

Rubidiumoxydhydrat, $\dot{R}b\dot{H}$, bereitet man auf dieselbe Weise wie Cäsiumoxydhydrat. Es ist von denselben Eigenschaften wie letzteres und nimmt namentlich schnell Kohlensäure auf.

Ob das Rubidium auch ein Suboxyd und Superoxyd bildet, ist nicht untersucht.

Kohlensaures Rubidiumoxyd. Das *neutrale* Salz, $\dot{R}b\ddot{C}$, wie das entsprechende Cäsiumsalz gewonnen, schiesst in un-

deutlichen wasserhaltigen Krystallen an, welche in allen Eigenschaften mit dem kohlensauren Cäsiumoxyd übereinstimmen, nur ist es in absolutem Alkohol viel weniger löslich (in 135 Th.)

Das *saure* Salz, $\dot{\mathrm{R}}\mathrm{b}\ddot{\mathrm{C}}+\dot{\mathrm{H}}\ddot{\mathrm{C}}$, schiesst in glasglänzenden luftbeständigen Prismen an, die sehr schwach alkalisch reagiren, salpeterartig kühlend schmecken, leicht im Wasser sich lösen und kochend Kohlensäure verlieren. Auch beim trocknen Erhitzen verlieren sie leicht das zweite Atom Kohlensäure.

Salpetersaures Rubidiumoxyd, $\dot{\mathrm{R}}\mathrm{b}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$, ist dem entsprechenden Cäsiumsalz isomorph. Es enthält, wie der Salpeter, in den Höhlungen seiner langen Prismen Decrepitationswasser und verknistert daher stark. Es verhält sich im Schmelzen wie das Cäsiumsalz und greift wie dieses Platingefässe heftig an. Bei 0^0 lösen 100 Th. Wasser 20,1 Th., bei 10^0 C. 435 Th. Rubidiumnitrat.

Schwefelsaures Rubidiumoxyd. Das *neutrale* Salz, $\dot{\mathrm{R}}\mathrm{b}\dddot{\mathrm{S}}$, schiesst aus wässriger Lösung in glasglänzenden rhombischen, dem Kalisulfat isomorphen Prismen mit dem Axenverhältniss $a:b:c=0{,}5723:1:0{,}7522$ an. Es ist luftbeständig, decrepitirt, löst sich bei $+70^0$ C. in 2,36 Th. Wasser und bildet, gleich dem entsprechenden Kali- und Cäsiumsalz, mit Thonerdesulfat einen Alaun und mit den Sulfaten des Nickeloxyduls etc. isomorphe Doppelsalze von der Formel $\dot{\mathrm{R}}\mathrm{b}\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{S}}+6\dot{\mathrm{H}}$. Diese sind schwerer löslich als das schwefelsaure Rubidiumoxyd und leicht schön ausgebildet zu erhalten.

Das *saure schwefelsaure* Rubidiumoxyd verhält sich ganz wie die sauren Sulfate des Kalis und Cäsiumoxyds.

Chlorrubidium, RbCl, wird bei langsamer Verdunstung in glasglänzenden Würfeln gewonnen. Es ist luftbeständig, decrepitirt, schmilzt leicht und löst sich in 1,31 Th. Wasser von $+1^0$ C. und in 1,09 Th. von $+7^0$ C.

Mit Platinchlorid bildet es einen dem entsprechenden Cäsiumsalz gleichenden Niederschlag, welcher sich bei $+14^0$ C. am wenigsten löst. 100 Th. Wasser lösen

bei 0°	C.	0,193 Th.
„ 13,5°	„	0,135 „
„ 48°	„	0,195 „
„ 60°	„	0,263 „
„ 100°	„	0,641 „

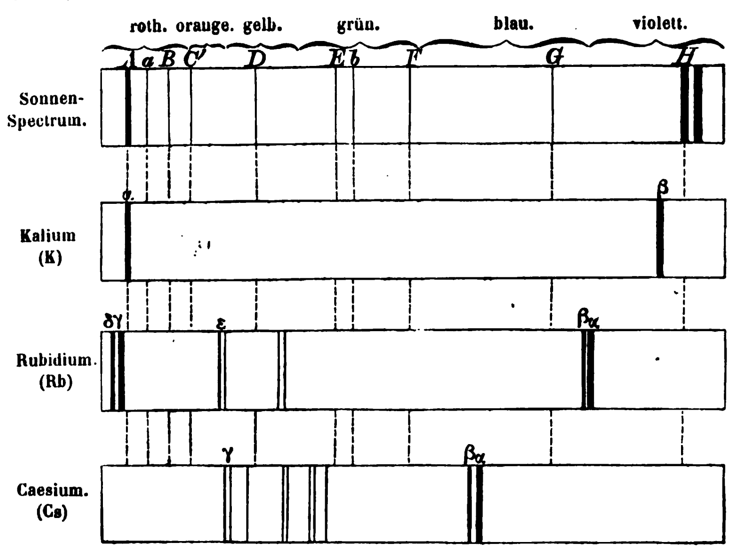
Die Löslichkeitsverhältnisse der Platinchloriddoppelsalze der drei Alkalien Cäsium, Rubidium und Kalium sind so wichtig, dass wir sie neben einander stellen wollen. Es lösen 100 Th. Wasser

		$KPtCl_3$	$CsPtCl_3$	$RbPtCl_3$
bei 0°	C.	0,74	0,024	0,184
„ 10°	„	0,90	0,050	0,154
„ 20°	„	1,12	0,079	0,141
„ 30°	„	1,41	0,110	0,145
„ 40°	„	1,76	0,142	0,166
„ 50°	„	2,17	0,177	0,203
„ 60°	„	2,64	0,213	0,258
„ 70°	„	3,19	0,251	0,329
„ 80°	„	3,79	0,291	0,417
„ 90°	„	4,45	0,332	0,521
„ 100°	„	5,18	0,377	0,634

Die Erkennung und Unterscheidung der beiden neuen Metalle ist bekanntlich nur durch die Beobachtung in dem Spectralapparat möglich gewesen. Ehe wir dieses unschätzbare Hülfsmittel der neueren Analytik nach seiner gegenwärtigen vervollkommneteren Einrichtung beschreiben, wollen wir zuvörderst einige allgemeine Reactionen der Cäsium- und Rubidiumsalze anführen.

Nach ihrem Verhalten gegen die charakteristischen Gruppen trennenden Reagentien gehören die beiden neuen Metalle in die Gruppe der Alkalien. Von Natron, Lithion und Magnesia trennt sie Platinchlorid, von Kali kein anderes Basen anzeigendes Reagens. Denn Weinsäure, Kieselflussäure und Ueberchlorsäure verhalten sich gegen Rubidium und Cäsium wie gegen Kali. Alle drei färben am Platindraht die Flamme violett, wiewohl mit einigen Unterschieden in der Schattirung nach Roth, wenn man jedes derselben für sich und rein prüft. Die Unterscheidung also von Kalium ist nur im Spectralapparat möglich und zwar

sind es gewisse blaue und rothe Linien, welche die Unterscheidungsmerkmale ausmachen. Wir wollen hier die Spectrallinien, welche die beiden neuen Metalle anszeichnen, in ein Diagramm eintragen, in welchem zur Orientirung an oberster Stelle die Frauenhofer'schen Linien des Sonnenspectrums mit ihrer bekannten Bezeichnung, und darunter das Kalispectrum wegen seiner Aehnlichkeit mit dem des Rubidiums sich befinden:



Das *Kalispectrum*, welches farbig schon auf Tafel II, Band LXXX dies. Journ. nur in umgekehrter Lage gezeichnet ist, hat die beiden charakteristischen Linien in Roth α und Violett β. Das *Rubidium spectrum* hat ebenfalls in Roth und Violett Streifen, von denen letztere α und β am intensivsten, leichtesten und sichersten zu erkenen sind, während die im äussersten Roth*) auftretenden γ und δ zwar sehr charaktisch aber weniger intensiv sind und δ auch schwieriger zu erkennen ist. Das *Cäsiumspectrum* besitzt die charakteristischen und höchst intensiven und scharf begränzten himmelblauen Linien α und β, von denen α brei-

---

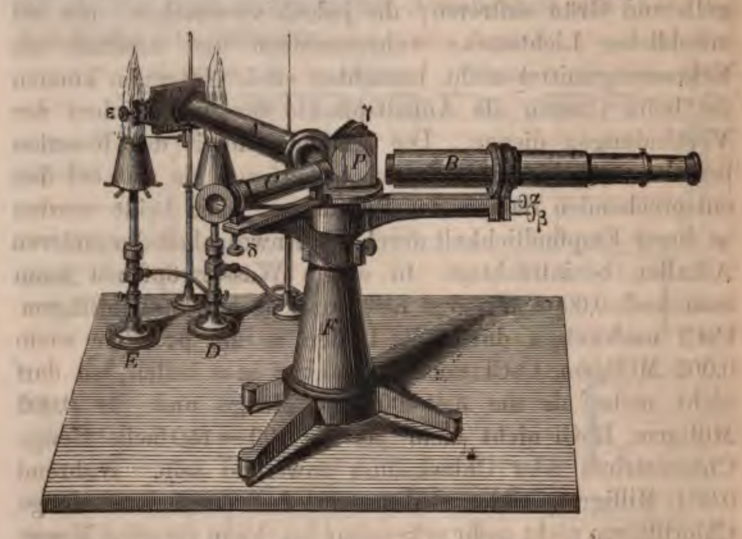
*) Wegen dieser Linien im Roth haben die Verf. dem neuen m Namen Rubidium gegeben.

ter und glänzender als β ist. Aller drei Metalle Spectra sind ausserdem in ihrem mittleren Theil erleuchtet und zwar das des Kaliums am intensivsten und weitesten, das des Rubidiums etwas weniger und das des Cäsiums am geringsten. Die beiden letzteren lassen aber ausserdem in diesem erleuchteten Theil noch mehrere Linien im Orange, gelb und Grün auftreten, die jedoch verwaschen, nur bei erheblicher Lichtstärke wahrzunehmen und desshalb als Erkennungsmittel nicht brauchbar sind. Dagegen können sie beim Cäsium als Anhaltspunkte für die Reinheit der Verbindungen dienen. Die Empfindlichkeit der Reaction bei den verschiedenen Salzen ist grösser als die bei den entsprechenden Salzen des Rubidiums, aber beide werden in dieser Empfindlichkeit durch die Anwesenheit der anderen Alkalien beeinträchtigt. In einem Wassertröpfchen kann man noch 0,0002 Milligrm. RbCl und noch 0,00005 Milligrm. CsCl nachweisen durch die Linien α und β; aber wenn 0,003 Milligrm. CsCl noch erkennbar sein sollen, so darf nicht mehr als die 3—400fache Menge und für 0,003 Milligrm. RbCl nicht mehr als die 100—150fache Menge Chlornatrium oder Chlorkalium anwesend sein. Während 0,001 Milligrm. Chlorrubidium in der 600fachen Menge Chlorlithium nicht mehr erkennbar ist, kann dieselbe Menge Chlorcäsium in der 1500fachen Menge Chlorlithiums noch deutlich wahrgenommen werden.

Obwohl im Verlauf der bisherigen Untersuchungen die Verf. beobachteten, dass alle diejenigen Metalle, welche im Spectrum einer ihrer flüchtigen Verbindungen gewisse bezeichnende Lichtlinien zu erkennen gaben, diese letzteren stets darboten, in welcher Verbindung auch das fragliche Metall verflüchtigt wurde und man daraus schliessen könnte, dass die Lichtlinien eines Stoffes unter *allen* Umständen ganz unabhängig von den übrigen mit ihm verbundenen Elementen aufträten; so verwerfen die Verf. dennoch diese Schlussfolgerung. Denn bekanntlich bringt der Jodwasserstoff nicht dieselben Absorptionslinien hervor, wie Joddampf und ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff nicht dieselben wie die salpetrige Säure; andererseits wissen wir nicht, in welchem Zustande die in der Flamme flüchtigen

Salze sich befinden, ob noch in chemischer Verbindung ihrer Elemente, oder schon getrennt.

Die Construction des Apparates, mit welchem die neuesten Beobachtungen gemacht sind, ist folgende



Die auf dem Kopfe des eisernen Fusses *F* befindliche Messingplatte trägt das Flintglas-Prisma *P* (durch die Feder γ festgehalten) von 60° brechendem Winkel und in einem Ring eingeschoben das Fernrohr *A*, welches an dem dem Prisma zugekehrten Ende durch eine Sammellinse, an dem entgegengesetzten durch einen mittelst der Schraube ε zu öffnenden und schliessenden Spalt geschlossen ist. Unter der Messingplatte befinden sich auf dem Fuss, als gemeinschaftlicher Axe, zwei drehbare Arme, von denen der eine das Beobachtungsfernrohr *B*, der andere das Scalenfernrohr *C* trägt. Letzteres enthält in der dem Prisma zugekehrten Oeffnung eine Sammellinse, in der entgegengesetzten eine photographisch auf Glas angefertigte Millimeterscala, von welcher nur die hellen Theilstriche auf dunklem Grunde zu sehen sind, während das Uebrige durch Stanniol gedeckt

Die Druck- und Zugschrauben α und β an dem Ring

des Fernrohr *B* dienen dazu, letzteres so einzustellen, dass der Spalt die Mitte des Gesichtsfeldes einnimmt.

Soll der Apparat zusammengesetzt und ajustirt werden, so stellt man zuerst das Fernrohr *B*, welches etwa 8 Mal vergrössert und einen Auszug besitzt, auf einen weit entfernten Gegenstand scharf ein und fest im Ring. Dann schraubt man *A* ein, richtet *B* auf den Spalt von *A*, so dass beide in einer geraden Linie stehen, und öffnet den Spalt angemessen, bis derselbe in *B* deutlich erscheint. Schliesslich setzt man das Prisma *P* an seine durch kleine Eisenleisten bezeichnete Stelle auf der Messingsplatte und überdeckt dasselbe sammt den um dasselbe herum liegenden Enden der drei Fernröhre mit einem schwarzen Tuch, um seitliches Licht abzuhalten. Dreht man nun das Fernrohr *B*, nachdem vor den Spalt eine leuchtende Flamme gesetzt ist, entsprechend dem Winkel des Prismas, so hat man im Ocular ein Spectrum. In dieser Stellung schraubt man vorläufig *B* fest am Fuss *F* an und dreht nun das Scalenrohr *C* so, dass eine vor demselben befindliche schwache Lichtquelle vor der Scala ein Bild entwirft, welches von der vorderen Fläche von *P* reflectirt und in das Fernrohr *B* geworfen wird. Man hat dann gleichzeitig das Spectralbild und das Scalenbild im Auge. Behufs der Beobachtung wird in die lichtlose Flamme des vor dem Spalt aufgestellten Gasbrenners *E* an dem Oehr eines feinen Platindrahts die zu prüfende Substanz so eingebracht, dass sie im äusseren Saum zum Glühen und zur Verflüchtigung gelangt.

Auf diese Weise erhält man im Beobachtungsfernrohr das Spectrum, aber nur in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes, denn die andere Hälfte desselben bleibt dunkel, so lange nicht noch eine andere Lichtquelle (etwa der Gasbrenner *D*) seitlich von der ersteren aufgestellt wird. Es ist nämlich die eine Hälfte der Spaltöffnung (in den neuesten von Steinheil gelieferten Apparaten die obere) durch ein gleichseitiges kleines Glasprisma verschlossen, durch welches zufolge seiner Aufstellung das Licht von einer unmittelbar vor dem Spalt stehenden Lichtquelle nicht durchgelassen wird. Das Licht der seitlich stehenden Lichtquelle dagegen wird vermöge totaler Reflexion von einer

der Prismenflächen durch den Spalt ins Fernrohr *A* geworfen und bildet dann, in *P* gebrochen, ein Spectrum, welches im Ocular von *B* an der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes erscheint. Lässt man nun eine Substanz in der lichtlosen Flamme des Brenners direct vor dem Spalt sich verflüchtigen, und diese hat die Eigenschaft, eine bestimmte Lichtlinie zu zeigen, so beobachtet man diese in der oberen Hälfte des Gesichtsfeldes, ohne dass (mit wenigen Ausnahmen) Spectralfarben zu sehen sind. Lässt man aber gleichzeitig eine *hell leuchtende* Flamme seitlich von der ersteren durch das kleine Spaltprisma ihr Licht einschicken, so beobachtet man unter dem mehr oder weniger dunkeln durch die charakteristischen Linien der glühenden Substanz unterbrochenen horizontalen Band ein farbiges Sonnenspectrum, und man kann nun genau sehen, in welche Farbe des letzteren die Lichtlinie des oberen bei der Verlängerung fallen würde. Es ist einleuchtend, dass die Natur der Farbe schon durch die Lichtlinie im oberen Bilde gekennzeichnet ist, und dass für die relative topographische Orientirung die Scala des ein für alle Mal fest eingestellten Fernrohrs *C* wichtigere Dienste leistet, als die Entwerfung des Sonnenspectrums durch eine gewöhnliche Lichtflamme. Wenn dagegen letztere durch einen Sonnenstrahl oder anderes hinreichend intensives Licht ersetzt wird, dann hat man in der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes ein Spectrum mit den Frauenhofer'schen Linien, und dann sind diese die sichersten und feinsten Führer für die Lage der Lichtlinien eines Körpers.

IX.

Analysen von Mineralwässern.

Bei Gelegenheit der Prüfung verschiedener Mineralwässer auf ihren Gehalt an Cäsium und Rubidium hat Bunsen gleichzeitig von mehreren derselben vollständige Analysen ausführen lassen (Pogg. Ann. CXIII, p. 358).

1) Die *Soolquelle von Dürkheim* enthält in 10000 Th.:

Zweifach-kohlens. Kalkerde	2,835
„ „ Magnesia	0,146
„ „ Eisenoxydul	0,084
„ „ Manganoxydul	Spur
Chlorcalcium	30,310
Chlormagnesium	3,987
Chlorstrontium	0,081
Schwefelsaure Strontionerde	0,195
Chlornatrium	127,100
Chlorkalium	0,966
Bromkalium	0,222
Chlorlithium	0,391
Chlorrubidium	0,0021
Chlorcäsium	0,0017
Thonerde	0,002
Kieselerde	0,004
Freie Kohlensäure	16,430
Stickstoff	0,046
Spuren von Schwefelwasserstoff, phosphorsauren Ammoniaksalzen und organischen Stoffen	
	182,8028

2) Die bei dem Salinenbetrieb in *Dürkheim* resulti-ıde *Mutterlauge*, welche zu Bädern verkauft wird, enthält 1000 Th.:

CaCl	296,90
MgCl	41,34
SrCl	8,00
$\dot{Sr}\dddot{S}$	0,20
NaCl	20,98
KCl	16,13
KBr	2,17
LiCl	11,09
CsCl	0,03
RbCl	0,04
	396,88

3) Die Soolmutterlauge von *Kissingen* besteht in 1000 Th. ›:

MgCl	189,59
$\dot{Mg}\dddot{S}$	36,01
NaCl	41,37
KCl	18,72
KBr	10,62
LiCl	12,85
CsCl u. RbCl	Spuren
	309,16

4) Die Soolmutterlauge von *Theodorshall* bei Kreuznach enthält in 1000 Th.:

CaCl	332,39
MgCl	32,45
SrCl	2,86
NaCl	3,44
KCl	17,12
KBr	6,89
KJ	0,08
LiCl	14,53
CsCl	merkbare
RbCl	Spur
	409,76

Das aus dieser Mutterlauge auskrystallisirte Salzgemisch ist frei von Cäsium und Rubidium und besteht nach Sieber in 100 Th. aus:

CaCl	54,28
MgCl	2,76
SrCl	11,19
NaCl	2,01
KCl	7,98
Wasser	21,78
	100,00

5) Die Ungemach-Quelle in *Baden-Baden* enthält in 10000 Th.:

Zweifach-kohlens. Kalk	1,475
„ „ Magnesia	0,712
„ „ Eisenoxydul	0,010
„ „ Manganoxydul	Spur
Schwefels. Kalk	2,202
„ Strontian	0,023
„ Baryt	geringe Spur
Chlorcalcium	0,463
Chlormagnesium	0,126
Chlornatrium	20,834
Chlorkalium	1,518
Bromkalium	Spur
Chlorlithium	0,451
Chlorrubidium	0,013
Chlorcäsium	Spur
Kieselerde	1,230
Thonerde	0,001
Salpetersäure (gebunden)	0,030
Ammoniak (gebunden)	0,008
Freie Kohlensäure	0,456
Spuren von gebundener Arsensäure, Phosphorsäure, Kupferoxyd und organischen Substanzen	
	29,552

X.
Ueber die Isomorphie der Sulfate von Kadmium, Didym und Yttrium.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Berichten d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. Septbr. u. Octbr. 1861.)

Die schwefelsauren Salze der basischen Oxyde dieser drei Metalle bilden nach meinen Beobachtungen eine neue isomorphe Gruppe, welche sich den zahlreichen bekannten Fällen von Isomorphie bei analoger Constitution der Verbindungen anreiht. Dass aber letzteres wirklich der Fall ist, habe ich durch besondere Untersuchungen nachweisen können.

Im krystallisirten *schwefelsauren Kadmiumoxyd* fand Stromeyer 25,5 p.C. Wasser, welche 4 At. entsprechen. Seine Angaben über die Krystallform lassen es unentschieden, ob er in der That ein wasserreicheres Hydrat vor sich hatte, als alle späteren Untersucher. Weber fand bei einer Analyse in H. Rose's Laboratorio in dem krystallisirten Salze nur 18,16 p.C. Wasser, und nahm es als eine Verbindung von 2 At. Salz und 5 At. Wasser. Später theilte ich bei Gelegenheit der krystallographischen Untersuchung mit, dass ich 19,0—19,3 p.C. Wasser gefunden hatte, und hielt es darnach für wahrscheinlich, dass 1 At. Salz mit 3 At. Wasser verbunden sei. C. v. Hauer, welcher gleichfalls 18—19 p.C. Wasser gefunden hatte, nahm dagegen an, dass 3 At Salz mit 8 At. Wasser das Hydrat bilden. Ich bemerke hierbei, dass die Krystallform des von Weber, Hauer und von mir untersuchten Salzes die nämliche war.

Ein Verhältniss von 3 At. gegen 8 At. Wasser erscheint auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich. Allein seine Richtigkeit beweisen 1) die Analysen, deren Resultate mit dieser Berechnung (18,75 pC. Wasser) am besten

übereinstimmen; 2) die Isomorphie des Kadmiumsalzes mit den Salzen des Didymoxyds und der Yttererde, welche denselben ungewöhnlichen Wassergehalt besitzen.

Was das schön rosenrothe *schwefelsaure Didymoxyd* betrifft, so hatte Marignac, dem wir seine Kenntniss verdanken, in früheren Versuchen 3 At. Wasser darin angenommen, jedoch bei der anderweitig erwiesenen Isomorphie der sämmtlichen Cermetalle es bemerkenswerth gefunden, dass die Form des schwefelsauren Didymoxyds nicht mit der des schwefelsauren Lanthanoxyds und des schwefelsauren Ceroxyduls übereinstimmt, welche ebenfalls 3 At. Wasser enthalten. Allein spätere Versuche zeigten ihm, dass das Didymsalz in der That einen anderen Wassergehalt (20 p.C.) hat, und er berechnete ein Hydrat aus 3 At. Salz und 8 At. Wasser.

Die schönen gleichfalls röthlichen Krystalle der *schwefelsauren Yttererde* (aus Gadolinit) sind wohl bisher nicht auf ihren Wassergehalt untersucht worden. Ohne hier auf eine Sonderung der etwaigen als Yttererde bezeichneten Substanzen einzugehen, habe ich die Krystalle analysirt, und darin 39,76 Schwefelsäure, 38,66 Basis, 22,7 Wasser gefunden. Unter Annahme des Atomgewichts der Yttererde = 40 entspricht die Analyse keinem anderen Verhältniss, als gleichfalls dem von 3 At. Salz gegen 8 At. Wasser.

Es ist hiernach entschieden, dass die krystallisirten Sulfate der Oxyde von Kadmium, Didym und Yttrium gegen 3 At. Salz 8 At. Wasser enthalten.

Es bleibt nur übrig, ihre Formenähnlichkeit, ihre Isomorphie, nachzuweisen.

Alle drei Salze krystallisiren im *zwei-* und *eingliedrigen* System.

Die Krystalle des Kadmiumsalzes sind von Kopp und von mir gemessen worden. Das Didymsalz bestimmte Marignac und das Yttriumsalz habe ich kürzlich untersucht. Sie gleichen sich sämmtlich darin, dass die basische Endfläche verhältnissmässig sehr ausgedehnt ist, wodurch die Krystalle meist tafelartig erscheinen. Beim Kadmiumsalz tritt die gegen jene rechtwinklig, bei den übrigen nur die schief eneigte Hexaidfläche hinzu. Alle zeigen theils voll-

zählige zwei- und eingliedrige Oktaëder, theils vordere oder hintere Hälften derselben, oder sogenannte Augitpaare. Das Kadmiumsalz allein zeigt das verticale Prisma, welches die Seitenkanten des Hauptoktaëders abstumpft, und auch eine Fläche aus der Diagonalzone der basischen Endfläche ist bei ihm allein wahrzunehmen. Die Messungen, deren Resultate wir hier nicht speciell mittheilen, führen zu dem Resultat, dass bei Gleichheit der Axe *b* (Orthodiagonale) sich die Axen *a* (Klinodiagonalen) des Kadmium-, Didym- und Yttriumsalzes = 1 : 4 : 4, die Axen *c* (Hauptaxen) = 1 : 3 : 3 verhalten, während der spitze Winkel beider von 62° 2′ bis 61° 48′ differirt. Die Isomorphie dieser Krystalle ist daher unbedingt vorhanden.

XI.

Ueber die Verbindung des jodsauren Natrons mit dem Chlornatrium.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Ber. der Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. Septbr. u. Octbr. 1861.)

Vor mehr als zwanzig Jahren lehrte ich ein aus diesen Salzen zusammengesetztes Doppelsalz kennen, welches sich sowohl bei der Darstellung des jodsauren Natrons aus Chlorjod, als auch bei der Bereitung von basisch-überjodsaurem Natron gebildet hatte. Zwei Analysen führten mich damals zu dem Schluss, dass dieses Doppelsalz aus 1 At. jodsaurem Natron, 2 At. Chlornatrium und 12 At. Wasser bestehe; seine Krystallform näher zu bestimmen, habe ich damals leider unterlassen.

Als ich vor Kurzem bei der Darstellung grösserer Mengen jodsauren Natrons aus der Mutterlauge sehr schöne Krystalle einer aus den genannten Salzen bestehenden Verbin-

dung sich bilden sah, fand ich, dass dieselben auch
durch Auflösen von jodsaurem Natron in übersch
Kochsalzlösung, zu erhalten sind, und lasse hier di
tate ihrer krystallographischen und chemischen Unter
folgen.

Die oft sehr grossen, farblosen und häufig d
tigen Krystalle gehören in das *eingliedrige* Syste
findet viele, die vollständige Combinationen eines
gen Oktaëders mit seinen sämmtlichen Deducti
sind, nämlich mit denen des Hexaids, welche
und denen des Dodekaids, welche die Kanten a
Hierzu treten noch Einzelflächen anderer Oktaë
sich durch Zonen leicht bestimmen lassen. O
Detail einzugehen, will ich nur bemerken, dass
an den Krystallen wahrgenommen wurden. D
messenen Kantenwinkel des Hexaids betragen
36′ und 104° 0′, weichen also von rechten w
Aus ihnen und noch zwei anderen Winkeln
Neigungen der Axen, ihr Längenverhältniss
tenwinkel der Combinationen berechnet, und
directen Messungen verglichen.

Unter Anwendung der in meinen krysta
Schriften benutzten Zeichen ist:

$$a : b : c = 1{,}1309 : 1 : 1{,}0436.$$

$A = 104^0\ 0'$.	$\alpha = 102^0$
$B = 100^0\ 36'$.	$\beta = 99^0$
$C = 97^0\ 16'$.	$\gamma = 94^0$

Obgleich viele Krystalle des Salzes re
ausgebildet, und nur durch das Vorherrsch
Endfläche oft tafelartig verkürzt sind, ko
viele unsymmetrisch vor, indem die recht
gende erste Kantenzone zur herrschende
dem begegnet man Zwillingen, bei wel
Endfläche zugleich Zwillingsfläche ist, die
dünn, tafelartig erscheinen.

Diese Krystalle zeigen dasselbe Verha
wie die früher von mir analysirten; sie
durchsichtig, es scheiden sich die seiden
des jodsauren Natrons mit 2 At. Wass

ist nicht
[illegible]
[illegible] die Z[illegible]
[illegible] — V[illegible]
[illegible] über [illegible]

[illegible]
[illegible]

[illegible] und des Him[illegible]
[illegible] sehenen V[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] die [illegible]
[illegible] und [illegible]
der [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

seiner Monographie nordamerikanischer Meteoriten*) die näheren Umstände des Falles, so wie das ursprüngliche Gewicht von 13 Pfund mitgetheilt und das äussere Ansehen des Steins beschrieben. Unter einer theils schwarzen, theils blaugrauen glasigen oder porcellanähnlichen Rinde erscheint die innere Masse weiss krystallinisch, und, wie Shepard sich ausdrückt, einem zersetzten Albit-Granit ähnlicher als einem Meteorstein. Dieser weissen Hauptmasse hat Shepard den Namen *Chladnit* gegeben. Sie zeichnet sich durch grosse Brüchigkeit aus, und es scheint, als ob manche Stellen schon durch Verwitterung verändert wären.

Nächst Shepard hat sich Sartorius von Waltershausen mit diesem weissen Mineral beschäftigt**). Der Erstere will daran eingliedrige, zum Theil fast zollgrosse Krystalle beobachtet haben, deren Gestalt im Allgemeinen feldspathähnlich sein soll, aber ihre Flächen sind rauh, für Messungen nicht geeignet. Zwei Spaltungsrichtungen unter 120° sind leicht zu erhalten. Sartorius von Waltershausen findet den Chladnit dem Wollastonit ähnlich, und spricht von zwei- und eingliedrigen, jedoch mikroskopischen Krystallen. Das spec. Gew. ist nach ihm = 3,039, nach Shepard = 3,116.

Sehr eigenthümlich ist die von Beiden angegebene Zusammensetzung des sogenannten Chladnits.

	Shepard.	S. v. Waltersh.
Kieselsäure	70,41	67,14
Thonerde	—	1,48
Eisenoxyd	—	1,70
Magnesia	28,25	27,12
Kalk	—	1,82
Natron	1,39	—
Wasser	—	0,67
	100,05	99,93

Wenn man die übrigen Basen der Magnesia hinzufügt, so hätte das Ganze die Zusammensetzung von Magnesia-Trisilicat, einer unter den Mineralien bisher nicht bekannten Verbindung. Am nächsten kommt ihm ein vor langer Zeit von Stromeyer untersuchtes Mineral, welches dem

*) *Report on american meteorites. Am. J. of Sc. II. Ser. 1848.*

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIX, 369.

Olivin ähnlich, und in einer angeblich bei Grimma gefundenen Eisenmasse enthalten sein soll, allein diese Substanz ist basischer und enthält wesentlich Eisenoxydul.

Kieselsäure	61,88
Magnesia	25,83
Eisenoxydul	9,12
Manganoxydul	0,31
Chromoxyd	0,33
Glühverlust	0,45
	97,92

Stromeyer's Annahme, es sei ein Trisilicat, ist nicht richtig, denn das Sauerstoffverhältniss der Basen und der Säure ist $= 1:2{,}6$, wonach man, $1:2{,}5$ annehmend, die Zusammensetzung durch $2\dot{M}g\dddot{S}i + \dot{M}g_2\dddot{S}i_3$ oder $3\dot{M}g\dddot{S}i + \dot{M}g\dddot{S}i_2$ ausdrücken könnte. Es ist zu bedauern, dass über dieses Mineral nichts Näheres bekannt geworden ist.

Die Annahme Sart. v. Waltershausen's, dass 5 p.C. eines natronfreien Labradors beigemengt seien, denen er die Thonerde zutheilt, erscheint nicht begründet.

Durch die Güte des Herrn G. Rose und des Herrn Dr. Hörnes in Wien erhielt ich von dem seltenen Material eine genügende Menge, um mit der Hauptmasse des Bishopsville-Steins einige Versuche anstellen zu können. Von Krystallen habe ich nichts bemerkt, wohl aber die leichte Spaltbarkeit der grösstentheils äusserst mürben und zerreiblichen Masse. Es wurden die gefärbten Theile der Rinde, gleichwie die gelbbraunen und bläulichgrauen Theilchen im Innern der Masse möglichst gut entfernt. Jene sahen aus, als seien sie durch Verwitterung aus Schwefeleisen oder durch Oxydation metallischen Eisens entstanden. In der That liessen sich durch den Magnet einige metallische Partikel ausziehen, viel zu wenig, um weiter untersucht zu werden. Auch sagt Shepard, dass der Stein hier und da tief gerostete kleine Körner von Nickeleisen einschliesst, gleichwie eine geringe Menge braunen Schwefeleisens.

Ich behandelte zuvörderst das feine Pulver des Steins in Digestionswärme mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und kochte das Ungelöste mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus. Dadurch blieb ein Rückstand von 90,75 p.C., während der zersetzte Antheil aus

Kieselsäure	2,29
Eisenoxyd	0,97
Manganoxydul	0,20
Magnesia	3,51
Kalk	0,58
	7,55

bestand.

Dazu müssen noch 0,8 Feuchtigkeit, vielleicht auch etwas Alkali gerechnet werden.

Was die Säure zersetzte, ist offenbar kein eigenthümlicher Gemengtheil, sondern ein Gemenge von Eisenoxyd (oder vielmehr Hydrat) und der Gesammtmasse, deren Kieselsäure nicht vollständig von dem Unangegriffenen sich trennen liess.

Dieses letztere wurde in zwei Theile getheilt und mit kohlensaurem Natron sowie mit Flussäure aufgeschlossen, wonach 100 Theile der Masse enthalten:

Kieselsäure	60,86
Thonerde	3,00
Eisenoxyd	0,31
Magnesia	34,48
Kalk	0,11
Natron	1,26
Kali	0,93
	100,95

Reducirt man diess Resultat auf 90,75 p.C. und fügt die Bestandtheile des zersetzten Antheils hinzu, so erhält man:

Kieselsäure	57,52
Thonerde	2,72
Eisenoxyd	1,25
Manganoxydul	0,20
Magnesia	34,80
Kalk	0,66
Natron	1,14
Kali	0,70
Glühverlust	0,80
	99,79

Es entsteht zunächst die Frage: Ist diess *eine* Verbindung oder ein Gemenge von mehreren? Ich glaube das letztere, weil die Thonerde auf ein in geringerer Menge vorhandenes Silicat hindeutet, auch meine Versuche sich von den zuvor mitgetheilten so weit entfernen, bei denen der fast 70 p.C. betragende Säuregehalt in jedem Fall befremdet.

Zu einer mechanischen Sonderung giebt der Stein in- kein Mittel, denn die weisse Masse zeigt keine an-

deren Unterschiede, als grösseren Zusammenhang an einzelnen Stellen. Ich habe sie geschlämmt und das Leichteste gleichwie das Schwerste für sich auf die wesentlichen Bestandtheile untersucht, zwar nicht in der Hoffnung, dadurch eine Trennung des Gemenges zu bewirken, sondern nur in der Absicht, um die gleiche oder verschiedene Zusammensetzung beider Theile zu constatiren. Es gab

	der leichteste Theil	der schwerste Theil
Kieselsäure	58,74	57,12
Thonerde	6,16	2,13
Eisenoxyd ($\dddot{M}n$)	1,82	2,71
Magnesia	29,78	36,71
Kalk	1,70	1,48
Verlust (Alkali)	1,80	100,15
	100.	

Also in der That sind beide verschieden, und das Thonerde und Alkalien enthaltende Silicat ist vorzugsweise in dem leichteren Theile enthalten.

Hiernach erscheint es ganz nutzlos, für jetzt sich in Vermuthungen über die Natur dieser Verbindungen zu ergehen. Allein ich will nicht unterlassen, hervorzuheben, dass der Chladnit und das supponirte Magnesiatrisilicat hiernach als voreilige Annahmen erscheinen, und darauf aufmerksam machen, dass die von mir gefundene Zusammensetzung der Grundmasse des Steins von Bishopsville mit der von Stromeyer untersuchten Substanz in der Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit zeigt, wenn das Eisenoxydul letzterer in sein Aeq. Magnesia verwandelt wird.

Hr. Dr. Hörnes theilte mir überdiess drei von Shepard ihm als Meteoriten übergebene Substanzen mit, mit der Bemerkung, dass es sicherlich keine seien.

II. Meteorstein von *Waterloo*, Seneca County, New-York. Soll bei seinem Fall, im Sommer 1826 oder 1827, ein Dach durchgeschlagen haben. Nach Shepard soll er aus 78,8 Kieselsäure, 6,28 Thonerde, 8,72 Eisenoxyd und 4,75 Wasser (!) bestehen*). Es ist sicherlich nichts als ein eisenhaltiger Thon, der durch kochende Chlorwasserstoffsäure grossentheils zersetzt wird, weit mehr Thonerde und

*) *Am. Journ. of Sc. II. Ser. XI. 38.*

auch etwas Kalk enthält und dessen Wassergehalt 6 p.C. beträgt. Nach dem Glühen sieht er ziegelroth aus.

III. Meteorstein von *Richland* bei Columbia, Süd-Carolina. Soll im Jahre 1846 oder 1847 gefallen sein. Es ist eine theils gelbe, theils graue Masse, in welcher sich kleine glänzende, ihrer Härte nach für Quarz zu haltende Körnchen und schwärzliche Punkte zeigen. Ich setze meine Analyse der von Shepard *) bekannt gemachten gegenüber:

	Sh.	R.
Kieselsäure	80,42	70,42
Thonerde	15,68	20,25
Eisenoxyd	2,79	3,86
Magnesia	0,70	4,47
Kalk	0,50	1,21
Glühverlust	—	0,28
	100,09	100,49

Chlorwasserstoffsäure zog nur wenig aus. Auch diese Substanz halte ich für einen Thon; vielleicht ist sie ein Fragment eines Ziegels.

IV. Meteoreisen von *Rutherford*, Nord-Carolina. Eine zweifelhafte Masse, worin nach Shepard (1) und nach einer in Wöhler's Laboratorium ausgeführten Analyse (2)**):

	1.	2.
Eisen	84,00	87,1
Kiesel	13,57	10,6
Phosphor	1,31	nicht best.
Kohle		0,4

Das mir mitgetheilte Fragment ist ein schlechtes weisses Roheisen, von Säuren schwer angreifbar, worin ich 15,7 p.C. Kiesel fand.

---

*) *Am. Journ. of Sc. II. Ser. X. 127.*

**) Kopp Jahresber. 1859. S. 857.

XIII
Chemische Mittheilungen.

Von

E. Lenssen.

1) Ueber die Darstellung der essigsauren Thonerde aus schwefelsaurer Thonerde.

Die Darstellung der essigsauren Thonerde geschieht in den Zeugdruckereien häufig in der Art, dass die schwefelsaure Thonerde heiss gelöst und sodann der Bleizucker zur heissen Lösung gesetzt wird. Man nimmt an, dass sich $Al_2O_3, 3SO_3$ mit 3 Aeq. $PbO, \bar{A}$ zu $3PbO, SO_3$ und $Al_2O_3, 3\bar{A}$ umsetzen. Indessen treten dabei einige secundäre Reactionen ein, welche bis jetzt unberücksichtigt geblieben sind, deren Mittheilung desshalb von Interesse sein dürfte.

Herr A. Dollfus in *Dornach* theilte mir die eigenthümliche Beobachtung mit, dass wenn man 1 Aeq. $Al_2O_3, 3SO_3$ mit etwa $2\frac{1}{2}$ Aeq. $PbO, \bar{A}$ heiss vermische, man eine Flüssigkeit erhalte, die noch einen starken Ueberschuss an Bleisalz enthalte, und dass wenn man die schwefelsaure Thonerde zuvor mit 1 Aeq. NaO, CO_2 abstumpfe, die Lösung dadurch noch reicher an Bleisalzen werde; dagegen durch Verminderung des Bleiacetates, um zu einem bleifreien Product zu gelangen, zuweilen die ganze Masse gelatinire. — Da die essigsaure Thonerde eine Hauptrolle in der Herstellung der Dampffarben spielt, und zu diesem Zwecke bleifrei, aber auch bis zu einem gewissen Grade frei von SO_3 sein muss, so unternahm ich von diesen Mittheilungen ausgehend eine Untersuchung, deren Ziel die geeignetste Methode zur Darstellung der essigsauren Thonerde sein sollte.

Ich stellte mir eine Lösung von chemisch reiner schwefelsaurer Thonerde und eine von reinem neutralen essigsauren Bleioxyd dar. Erstere hatte das spec. Gew. $= 1{,}051$, die zweite $= 1{,}12$. Die Beantwortung der folgenden Frage schien mir am nächstliegendsten zu sein;

„Stimmt das äquivalente Zersetzungsverhältniss überein mit dem empirisch ermittelten?“

10 C.C. der schwefelsauren Thonerde erforderten zur Zersetzung in der Kälte, so dass im Filtrat des Niederschlags eine kleine Spur Blei mit Schwefelwasserstoff nachweisbar war, in mehreren Versuchen = 8 C.C. Bleiacetatlösung; demgemäss musste die in 10 C.C. Thonerdelösung enthaltene Menge Sulfat und die in 8 C.C. Bleizuckerlösung enthaltene Menge Acetat im Verhältniss von 1 Aeq. zu 3 Aeq. stehen. Die quantitative Analyse musste über diese Annahme entscheiden.

10 C.C. Thonerdelösung ergaben 1,0613 Grm. BaO, SO_3 (der frei von Al_2O_3 war), entsprechend = 0,3640 Grm. SO_3.

8 C.C. Bleilösung gaben 0,9494 Grm. PbO. Das Aequivalentenverhältniss verlangt aber nun auf 0,9494 Grm. PbO 0,3413 Grm. SO_3, da in den 10 C.C. Thonerdelösung aber 0,3640 Grm. SO_3 vorhanden, so ergiebt sich in obiger Mischung ein Ueberschuss von 0,0227 Grm. Schwefelsäure. Aus diesen Daten berechnet sich für das Aequivalentenverhältniss nun der Satz 10 CC. Thonerdelösung : 8,5 C.C Bleilösung. — Die nach dem obigen ersten Verhältniss dargestellte essigsaure Thonerde war in der That stark schwefelsäurehaltig, die darin enthaltene geringe Menge Blei musste also wohl als schwefelsaures Bleioxyd darin enthalten sein.

Als die beiden Flüssigkeiten nun nach dem Aequivalentenverhältniss 10:8,5 in der Kälte gemischt wurden, erhielt ich Lösungen, die sowohl Bleioxyd als Schwefelsäure enthielten, und zwar in solchem Maasse, dass dieselben für die technische Anwendung unbrauchbar erschienen. Auch durch Erhitzen dieser Flüssigkeiten gelang es nicht, noch schwefelsaures Bleioxyd abzuscheiden.

Es ist demnach nicht möglich, auf dem bisherigen Wege reine neutrale essigsaure Thonerde herzustellen, denn das schwefelsaure Bleioxyd scheidet sich in derselben nur unvollständig aus. Die Löslichkeit desselben tritt sogar schon früher hervor, als alle schwefelsaure Thonerde in Acetat umgesetzt ist. Nur dann lässt sich eine bleifreie Flüssigkeit erhalten, wenn ein gewisser Ueberschuss von Thonerdesulfat unzersetzt gelassen wird; dieser Ueberschuss

muss nach Obigem mindestens 7 p.C. der Gesammt-schwefelsauren Thonerde betragen, welcher Procentsatz jedoch mit der Concentration der schwefelsauren Thonerde etwas variirt.

In gewissen Fällen zieht man eine basisch essigsaure Thonerde der neutralen vor, und man gelangt hierzu in der Weise, dass man die schwefelsaure Thonerde durch Zusatz von kohlensaurem Natron abstumpft, ehe man den Bleizucker zufügt. Dieses Verfahren konnte möglicherweise zur Darstellung einer reinen basisch essigsauren Thonerde mittelst Bleizucker geeignet sein; daher

2. Welchen Einfluss übt ein vorhergehendes Abstumpfen des Sulfats mit kohlensaurem Natron auf die Reinheit der essigsauren Thonerde aus?

10 C.C. schwefelsaure Thonerde wurden mit kohlensaurem Natron (10 C.C.) dergestalt abgestumpft, dass der Process der Formel $Al_2O_3, 3SO_3 + NaO, CO_2 = Al_2O_3 2SO_3 + NaO, SO_3$ entsprach, sodann 8,5 C.C. Bleilösung zugefügt. Das Filtrat enthielt noch in bei weitem höheren Maasse schwefelsaures Bleioxyd gelöst, als wenn kein NaO, CO_2 zugesetzt worden wäre. Auch durch Fällen in der Hitze wurde kein besseres Resultat erhalten. Offenbar übt hier das entstandene essigsaure Natron sein Lösungsvermögen auf das PbO, SO_3 aus, und da solches bedeutender ist, als dasjenige der essigsauren Thonerde, so wird, je mehr man die schwefelsaure Thonerde abstumpft, desto mehr essigsaures Alkali entstehen, folglich um so mehr PbO, SO_3 in Lösung erhalten. Sobald man die Menge des Bleizuckers vermindert, gelangt man selbstverständlich zu bleifreien Flüssigkeiten. Ein Versuch zeigte, dass 10 C.C. Thonerdelösung mit 10 C.C. kohlensaurem Natron abgestumpft und mit 6,6 C.C. Bleizuckerlösung versetzt, ein eben bleifreies Präparat lieferten. In diesem Falle ist also ein Ueberschuss von etwa 20 p.C. unzersetztem Sulfat erforderlich, um ein günstiges Resultat zu liefern. Bei heissen Fällungen müssen diese Verhältnisse geändert werden, denn bei Zusatz von 6,6 C.C. Bleilösung wurde selbst nach dem Erkalten keine bleifreie essigsaure Thonerde erhalten, ein Beweis, dass die essigsauren Salze heiss ein grösseres Lösungsvermögen für PbO, SO_3 besitzen als in der Kälte, auch dass

einmal gelöstes schwefelsaures Bleioxyd sich durch Erkalten nicht ausscheidet. Als Regel ergiebt sich hierbei, dass die Zersetzung in der Kälte vorzunehmen ist.

Der Ansatz:

10 C.C. schwefelsaure Thonerde = 1 Aeq. $Al_2O_3, 3SO_3$
10 „ kohlensaures Natron = 1 „ NaO, CO_2
6,6 „ essigsaures Bleioxyd = $2\frac{1}{3}$ „ $PbO, \bar{A}$

lieferte eine Flüssigkeit, die frei von Bleisalzen war, dagegen eine bedeutende Menge von Schwefelsäure enthielt, jedoch ist dieselbe dennoch nicht so gross, dass schwefelsaure Thonerde vorhanden sein könnte. Aus dem Aequivalentenverhältniss ist ersichtlich, dass nur schwefelsaures Natron entsteht neben dem Hauptproduct der basisch essigsauren Thonerde.

Alle Beobachtungen zusammengestellt ergeben:

1) Essigsaure Thonerde und essigsaures Natron wirken lösend auf schwefelsaures Bleioxyd und zwar in heisser Lösung bedeutender als kalt.

2) Eine gewisse Menge eines Sulfats, sei es $Al_2O_3, 3SO_3$ oder NaO, SO_3, paralysirt dieses Lösungsvermögen.

3) Um eine essigsaure Thonerde zu erhalten, die keine Bleisalze enthält und möglichst frei von schwefelsaurer Thonerde ist, bleibt nur der eine Weg übrig, in der Flüssigkeit eine gewisse Menge schwefelsaures Natron zu bilden, welche das Bleisulfat niederschlägt. Da dieses schwefelsaure Natron für die Darstellung der meisten Dampffarben nicht schädlich einwirkt, so ergiebt sich das folgende Verfahren zur Darstellung der essigsauren Thonerde:

Schwefelsaure Thonerde wird mit kohlensaurem Natron abgestumpft, so dass 7 p.C. der Schwefelsäure an Natron gebunden werden, dann in der Kälte so viel essigsaures Bleioxyd zugesetzt, bis nur die Schwefelsäure des Thonerdesulfats in Essigsäure umgesetzt ist. In der Praxis entspricht der folgende Ansatz den angedeuteten Umständen:

81 Kilo feste schwefels. Thonerde (44,5 p.C. $Al_2O_3, 3SO_3$-haltig),
7 „ krystallisirte Soda,
104 „ Bleizucker.

Löst man die 81 Kilo schwefelsaure Thonerde in 140 Lit. [Wa]sser, setzt die Soda dann zu, löst dann andererseits die

104 Kilo Bleizucker in 70 Lit. Wasser und mischt die halbkalten Flüssigkeiten, so erhält man eine essigsaure Thonerde von 12° B., welche nur so viel schwefelsaures Natron enthält, als gerade erforderlich ist, um ein bleifreies Präparat zu erhalten.

In der Praxis hat man zur Darstellung der essigsauren Thonerde bis vor kurzem einzig den Alaun benutzt und diesen nach dem Verhältniss 100 Th. Alaun auf 100 Th. Bleizucker bei Siedhitze zersetzt, eine Zusammenstellung, welche ungefähr dem Aequivalentenverhältniss von 1 : 2½ entspricht. Man hat also immerhin einen erheblichen Theil schwefelsaurer Salze unzersetzt gelassen.

Meinen Erfahrungen zufolge hat man bei der Herstellung von Dampffarben die Gegenwart unwirksamer Ingredienzien stets zu vermeiden; die einfachsten Zusammenstellungen geben gewöhnlich die besten Resultate. So ist auch die Gegenwart des schwefelsauren Kalis in der essigsauren Thonerde (bei Anwendung von Alaun) in den meisten Fällen überflüssig; die schwefelsaure Thonerde allein in Verbindung mit Bleizucker hat den Vorzug, dass sie billiger ist und zugleich schönere Dampffarben erzeugt.

Die Anwendung der käuflichen schwefelsauren Thonerde an Stelle des Alauns ist jedoch noch nicht allgemein, hauptsächlich wohl desshalb, weil die schwefelsaure Thonerde des Handels zu wechselnd in der Zusammensetzung ist. Sogar die Lösungen der schwefelsauren Thonerde von dem gleichen specifischen Gewicht enthalten nicht dieselbe Menge Thonerde, denn das Handelsproduct enthält ausser freier Schwefelsäure auch noch beträchtliche, aber wechselnde Mengen Alaun, zudem ist dasselbe selten eisenfrei. Die folgende Analyse eines Productes aus der Fabrik von F. Curtius & Comp. in Duisburg, unter dem Namen „concentrirter Alaun“ verkauft, giebt einen Beleg für die angeregten Uebelstände.

Schwefelsäure	31,33	$= Al_2O_3, 3SO_3$
Thonerde	13,33	
Schwefelsaures Kali	1,20	
Schwefelsäure	3,87	
Wasser (und deutliche Spuren von Eisenoxyd)	50,38	
	100,11	

Fr. Mohr*) fand in einem Product der Wiesmann-schen Fabrik 14,4 p.C. Al_2O_3.

Für die Fälle in der Colorie, wo es auf eine gewisse Genauigkeit in dem Thonerdegehalt der Farben ankommt, z. B. bei den echtfarbigen Rosa's, kann der Alaun einstweilen noch nicht verdrängt werden. Vor Allem ist es nun Sache der Fabrikanten, eine reinere, namentlich eisenfreie schwefelsaure Thonerde in den Handel zu bringen; man würde dieselbe alsdann in Form von Lösungen anwenden können, deren Thonerdegehalt aus dem specifischen Gewicht zu ermitteln wäre. Die folgende Tabelle**) dürfte in sofern einigen Werth für den Techniker haben, als sie die Quantitäten erkennen lässt, nach denen Ammoniak-Alaun und chemisch reine schwefelsaure Thonerde in Lösung sich ersetzen.

Grade Baumé.	Auf 100 Volumth. = Gewichtsth. $Al_2O_3, 3SO_3$	Entsprechende Menge Ammon-Alaun in Gewichtsth.	Grade Baumé.	Auf 100 Volumth. = Gewichtsth. $Al_2O_3, 3SO_3$	Entsprechende Menge Ammon-Alaun in Gewichtsth.
1°	8,64	22,87	17°	156,7	414,7
2°	17,29	45,78	18°	166,5	440,7
3°	25,94	68,67	19°	176,4	466,9
4°	33,72	89,25	20°	189,2	500,8
5°	41,51	109,87	21°	202,1	534,9
6°	49,29	130,57	22°	215,0	569,0
7°	57,08	151,09	23°	227,9	603,1
8°	67,20	177,87	24°	241,9	640,3
9°	77,50	205,1	25°	255,9	677,6
10°	86,9	230,0	26°	269,9	714,6
11°	97,2	257,2	27°	283,9	751,7
12°	107,4	284,2	28°	297,6	787,7
13°	117,3	310,5	29°	311,3	824,0
14°	127,1	336,4	30°	325,0	880,1
15°	137,0	362,6	31°	338,9	897,3
16°	146,8	388,5	32°	352,8	933,8

*) Titrirmethode Bd. I. 360. Derselbe stützt seine Methode auf die Annahme, dass die Menge des Ammons, die zum Abstumpfen der SO_3 erforderlich sei, bei Parallelversuchen mit Alaunen, schwefelsaurer Thonerde etc. über den Werth jener Präparate entscheide, d. h. also ein Maass für den Gehalt an Thonerde sei. Dass diess bei der schwefelsauren Thonerde nicht so ist, zeigt die obige Analyse.

**) Diese Tabelle beansprucht nur die für technische Anwendung [illegible]hende Genauigkeit.

2) Entglasung durch gespannte Wasserdämpfe.

Das Manometerrohr eines Dampfkessels, welches während 5 Jahren einem Druck von 1½ bis 2 Atmosphären ausgesetzt war, zeigte bei Gelegenheit einer Reparatur eine sonderbare Erscheinung.

Das Rohr bestand aus einem eigens für solchen Zweck gekühlten Glase, von 17 Mm. Durchmesser im Lichten, und 5 Mm. Wandstärke. Der untere Theil des Rohrs war etwa ½ Fuss in den Eisenansatz des Kessels eingelassen und gut verkittet. Dieser untere Theil war also dem Druck des Dampfes ausgesetzt. Die Quecksilbermasse umgab den unteren Theil des Rohr etwa 130 Mm. und das Steigen und Fallen der Säule verursachte aufwärts am Rohr ein Schwanken des Quecksilberniveau um 40 Mm. Als das Rohr aus dem Quecksilberbehältniss vorsichtig heraussgenommen wurde, zeigte sich das Glas bis auf denjenigen Theil unverändert, welcher das Fallen und Senken des Quecksilberniveau bezeichnete. Diese 40 Mm. am Rohr waren derartig entglast, dass von den ursprünglichen Eigenschaften des Rohrs auch keine mehr vorhanden war. Erstens hatte sich hier das Rohr zu 23 Mm. also um 6 Mm. verdickt, dann war die Masse desselben undurchsichtig, milchweiss geworden und hatte die Consistenz der Stearinsäure bekommen. Diese Verändernng war fast ganz durch die Masse durchdrungen, nur noch 3 Mm. waren innen vom ursprünglichen Glase vorhanden.

Sonderbar ist, dass diese Umwandlung nur an der Stelle eingetreten, wo das Niveau des Quecksilbers schwankte, und es wäre hiernach der combinirten Wirkung von gespannten Dämpfen und Quecksilber dieser Fall zuzuschreiben.

Man hat schon häufig durch Einwirkung hoher Glühtemperaturen, während langer Zeit, eine Aenderung des Aggregatzustandes am Glase beobachtet; meines Wissens ist aber diese Aenderung durch Einwirkung des Wasserdampfes noch nicht beobachtet worden.

Nach Kersten und Dumas besteht die Entglasung in einen Verlust an Alkali. Nach Pelouze, Otto und Splitgerber*) tritt kein Verlust an Alkali ein, und die Entglasung besteht nur in einer Ausscheidung der schwer schmelzbareren Silicate in ganz kleinen Krystallen.

Die letztere Ansicht schien mir im vorliegenden Falle nicht zutreffend. Zur Entscheidung nahm ich eine Bestimmung der Kieselsäure, in dem ursprünglichen und auch im metamorphosirten Theil des Glases vor.

Das ursprüngliche Glas enthielt 74,35 p.C. SiO_2.
Das veränderte 77,94 „ „

Demnach hatte das Letztere etwa 4 p.C. Alkali verloren, und die Entglasung bestand im vorliegenden Falle in einer Entziehung von Alkali.

3) Silberoxydulverbindungen in Silberschlacken enthalten.

H. Rose hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Silberoxydul mit den Basen R_2O_3 Verbindungen eingeht, welche an der Luft ganz unverändert bleiben, sogar Glühhitze aushalten können, ohne dass das Silberoxydul zersetzt oder oxydirt wird. Vor Kurzem kam mir ein Fall vor, welcher die Erfahrungen Rose's in auffallender Weise bestätigte.

Eine grössere Partie Silberrückstände wurden mit Schwefelammonium im Ueberschuss behandelt. Der schwarze Niederschlag, welcher ausser Schwefelsilber auch noch Schwefelzink und Schwefeleisen enthielt, wurde ausgewaschen, getrocknet und dann mit Salpeter und kohlensaurem Natron im Tiegel zusammengeschmolzen. Als man den Tiegel nach dem Erkalten zerschlug, hatte sich über dem Silberregulus eine olivenfarbene compacte Kruste (I.) gebildet, auf deren Oberfläche sich ein feines, schön lachsfarbenes Mehl (II.) ausgeschieden hatte. Unter dem Mikroskop erwies sich I. als ein Gemenge verschiedener krystallinischer Substanzen, was auch durch die chemische Analyse bestätigt wurde:

*) Muspratt-Stohmann. Bd. II, p. 924.

Zinkoxyd	37,87
Eisenoxyd	8,39
Natron	6,02
Silberoxyd	39,20
In Säuren unlöslich	8,76
	100,24

Dagegen erschien das Pulver II., was sich oben im Tiegel ausgeschieden hatte, unter dem Mikroskop ganz homogen, und die chemische Analyse führte zu der Formel einer jener Silberoxydulverbinduugen, die, wie oben schon bemerkt, zuerst von H. Rose dargestellt worden sind.

Die Verbindung enthielt Silber, Zink und Eisen, sowie einen in Säuren unlöslichen Rückstand, der viel Eisenoxyd im krystallinischen Zustande enthielt. 0,3075 Grm. mit verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt, lösten sich unter lebhafter Stickoxydgasentwickelung; der in NO_5 unlösliche Antheil wog 0,0173 = 5,62 p.C. Die Lösung wurde mit Salzsäure ausgefällt. Das Chlorsilber wog = 0,1408 Grm. = 34,46 p.C. Silber. — 0,2920 Grm. des Körpers in Salpetersäure gelöst, mit Wasser, dann Salzsäure versetzt, und nach dem Abfiltriren das Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt gab einen Niederschlag bestehend aus $Fe_2O_3 + ZnO$ = 0,1706 Grm. = 58,43 p.C. — 0,4670 Grm. des Pulvers wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt und im Filtrat, nach der Behandlung mit Zink, das Eisen mit Chamäleon gemessen = 16,8 C.C. Chamäleon (0,2315 Grm. Mohr'sches Salz = 14,0 C.C.) = 8,49 p.C. Eisen = 12,13 p.C. Fe_2O_3.

Berechnet man das Silber auf Oxydul, das Eisen auf Oxyd, so ergiebt sich die Zusammensetzung wie folgt:

Unlösliches	5,62
Eisenoxyd	12,13
Zinkoxyd	46,30
Silberoxydul	35,73
	99,78

Und in 100 mit Hinweglassung des unlöslichen Antheils:

		Formel: $Fe_2O_3 + Ag_2O + 7ZnO$.
Eisenoxyd	12,89	13,6
Zinkoxyd	49,17	48,3
Silberoxyd	37,94	38,1

Die starke Entbindung von Stickoxyd bei Behandlung des Pulvers mit Salpetersäure ist beweisend für die Gegenwart eines niederen Oxydes, sei es von Silber oder von Eisen. Die obige Zusammensetzung lässt dem entsprechend auch zwei Deutungen zu:

a) $Fe_2O_3 + Ag_2O + 7ZnO$.
b) $2FeO + 2AgO + 7ZnO$.

Es lässt sich nicht leicht entscheiden, welche Formel die wahre ist, doch vergleicht man die folgenden Verbindungen in ihrer Zusammensetzung:
$Fe_2O_3 + 2FeO + Ag_2O$ (dies. Journ. LXXI, 308),
$Sn_2O_3 + 2SnO + Cu_2O + 5HO$ (dies. Journ. LXXIX, 90)
$Fe_2O_3 + 2ZnO + Ag_2O + 5ZnO$,
so ergiebt sich wohl aus der Analogie, dass das Silber als Oxydul vorhanden ist. — Die oben mitgetheilte Zink-Eisenoxyd-Silberoxydul-Verbindung, wird durch Glühen nicht verändert, weder im Gewicht noch im äusseren Ansehen. Die grosse Stabilität des Silberoxyduls in der Glühhitze, wenn dasselbe mit starken Basen verbunden ist, erscheint mir als ein Umstand, der bei der bergmännischen Gewinnung des Silbers wohl einige Beachtung verdienen dürfte.

4) Zusammensetzung einiger Legirungen.

In den Zeugdruckereien verwendet man schon seit einigen Jahren beim Handdruck zur Herstellung der Formen eine leichtflüssige Metallegirung. Man sticht nämlich das auszuführende Muster in Holz (als Matrize) ein, und erzeugt durch Abdruck mit der erwähnten Legirung die Druckform (als Patrize). Die folgende Analyse bezieht sich auf eine Legirung, wie sie in den Druckereien Mühlhausens im Elsass vielfach benutzt wird.

Wismuth	10,15
Zinn	57,23
Blei	31,15
	98,53 *)

Von einem Dresdener Hause wird eine besondere Art von Compositions-Rackeln in den Handel gebracht,

*) Vergl. dies. Journ. LV, 192.

welche sich durch eine bedeutende Elasticität auszeichnen, auch beim Rouleaudruck durch die Farben wenig angegriffen werden, selbst wenn diese stark ätzend sind. Diese Rackeln bilden eine Legirung von messinggelber Farbe, bedeutender Härte und *grosser Federkraft*. Beim Umschmelzen zeigt diese Legirung das Eigenthümliche, eine Masse von zinnweisser Farbe zu liefern, die ausserordentlich *spröde* ist. Dieses sonderbare Verhalten veranlasste mich, die Legirung einer Untersuchung zu unterwerfen. Die qualitative Analyse ergab die Gegenwart von Kupfer, Zinn und Zink.

1,6660 Grm. in Salzsäure gelöst gaben 0,1044 Grm. unlösliches Zinnoxyd = 4,93 p.C. Zinn. Das Filtrat mit kohlensaurem Natron abgestumpft, dann mit schwefliger Säure versetzt, gab auf Zusatz von Rhodankalium einen Niederschlag von Kupferrhodanür, der bei 100° C. getrocknet = 2,7370 Grm. betrug = 85,79 p.C. Kupfer. Das Filtrat dieses Niederschlags wurde mit Ammon und Schwefelammonium versetzt, dann der rein weisse Niederschlag von Schwefelzink in Zinkoxyd übergeführt = 0,2031 Grm. = 9,78 p.C. Zink.

In 100 Theilen ist demnach enthalten:

Zinn	4,93
Zink	9,78
Kupfer	85,79
	100,50

Bei der Anfertigung scheint das Verhältniss von 1 Th. Zinn, 2 Th. Zink und 17 Th. Kupfer eingehalten zu sein. Durch ein geeignetes rasches Ablöschen scheint die Legirung in den hämmerbaren Zustand übergeführt, zugleich auch die dunklere Farbe derselben entstanden zu sein.

M. Gladbach im Januar 1862.

XIV.
Chemische Untersuchung der heissesten Mineralquelle zu Burtscheid.

Von

Robert Wildenstein in Aachen.

Die heisseste unter den 23—25 bekannten Thermen Burtscheid's ist zugleich die heisseste Therme Mittel-Europas. Sie gehört zu den „oberen“ sogenannten „nicht geschwefelten Quellen“. (Durch Verarbeitung einer erheblichen Menge Wassers gelang es indessen, eine höchst geringe Quantität Schwefel aufzufinden und zu bestimmen.) Der Ursprung der Quelle war merkwürdigerweise unbekannt, bis derselbe sich im Jahre 1852 durch Einsturz der Decke bemerkbar machte. Die Quelle liegt auf einem kleinen Hügel in der Strasse, wenige Schritte in SSW.-Richtung vom Schwertbade, und versieht dieses, die Bäder zur Goldmühle, zum Prinzen von Lüttich und das Kaiserbad mit Thermalwasser. Das Nähere über diese sowie über sämmtliche Quellen Burtscheids findet sich in einem kürzlich erschienenen kleineren Werke: „Die Burtscheider Thermen bei Aachen, Aachen 1862.

A. Physikalische Verhältnisse.

Von den vielen vorliegenden Temperaturbestimmungen ist, mit Ausnahme der von Dr. Lersch 1852, keine an der Quelle selbst ausgeführt worden. Drei, die höchste Temperatur nachweisende, im Schwertbade angestellte Bestimmungen ergaben: 73,75° C. (Monheim, 1829), 73,13° C. (Hasenclever, 1841), 73,85—73,9° C. (Lersch und Behr, 1851 u. 52). In der am 10. und 11. December 1852 offen liegenden Quelle fand Dr. Lersch bei seinen wiederholten und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen: 74,6° C.

Neue Bestimmungen der Temperatur konnten wegen gänzlicher Unzugänglichkeit der Quelle nicht vorgenommen

werden, ebensowenig war es möglich, über die Quantität des Wassers, welche die sehr ergiebige Therme liefert, Zuverlässiges zu ermitteln. Nach Belu's Messungen 1811 beträgt die Wassermenge täglich 5750 rhein. Cub.-F.

Das Wasser erscheint frisch genommen vollkommen klar und farblos; der Geschmack ist sehr weich und fade. Ein bestimmt hervortretender Geruch ist nicht wahrnehmbar.

Das specifische Gewicht war bei 17° C. = 1,00347.

B. Chemische Untersuchung.

Das Füllen des zur Analyse erforderlichen Wassers in sämmtlich mit Glasstopfen verschliessbaren Flaschen, sowie die bei den vorzubereitenden Bestimmungen nöthigen Arbeiten geschahen gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Lersch am 17. November 1861 Morgens im Schwertbade.

1) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) 1000 Grm. Wasser lieferten durch Salzsäure angegesäuert und mit Chlorbaryum gefällt 0,7320 Grm. schwefelsauren Baryt gleich Schwefelsäure 2,51146 p. 10 M.

b) 1000 Grm. Wasser lieferten ferner 0,7311 Grm. schwefelsauren Baryt gleich Schwefelsäure 2,50837 „

Mittel: 2,50991 p. 10 M.

2) *Bestimmung des Jods.*

25000 Grm. Wasser wurden im Wasserbade zur Trockne gebracht und der auf das Feinste zerriebene Rückstand mit Weingeist von 95 p.C. wiederholt ausgekocht. Die weingeistige Lösung wurde bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft, die rückständigen Salze vorsichtig schwach geglüht, mit etwas Wasser aufgenommen, Salzsäure bis sauer zugefügt und hierauf das Jod mittelst Palladiumchlorür abgeschieden. Das nach 48 Stunden erhaltene Palladiumjodür wurde abfiltrirt und durch Glühen in Palladium übergeführt. Obige Quantität Wasser ergab 0,0020 Grm. Palladium entsprechend Jod 0,00191 p. 10 M.
entsprechend J 0,00352 „

3) *Bestimmung des Broms.*

Die vom Palladiumjodür (2.) abfiltrirte 25000 Grm. Wasser entsprechende Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Palladium befreit, der Schwefelwasserstoff mit schwefelsaurem Eisenoxyd zerstört und endlich durch salpetersaures Silberoxyd partiell gefällt. Der auf das Vollkommenste ausgewaschene Niederschlag von Brom- + Chlorsilber wog 1,1411 Grm. Hiervon wurden 0,9944 Grm. im Chlorgasstrom geschmolzen bis zum Constantbleiben des Gewichts. Die Gewichtsabnahme betrug 0,0159 Grm.

Hieraus berechnet sich Brom gleich 0,01313 p. 10 M.
entsprechend Chlorsilber 0,03085 „

4) *Bestimmung des Chlors.*

a) 100 Grm. Wasser wurden mit Salpetersäure angesäuert, dann durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Erhalten 0,6958 Grm. Chlor- + Jod- + Bromsilber gleich 69,58 p. 10 M.

b) 100 Grm. Wasser lieferten ferner 0,6945 Grm. Chlor- + Jod- + Bromsilber gleich 69,45 „

c) 150 Grm. Wasser gaben endlich 1,0484 Grm. Chlor- + Jod- + Bromsilber gleich 69,89333 „

Mittel: 69,64111 p. 10 M.

Zieht man hiervon ab die dem Jod entsprechende Menge Jodsilber 0,00352
Die dem Brom entsprechende Menge Bromsilber 0,03085
0,03437 „

so bleiben Chlorsilber 69,60674 p. 10 M.
entsprechend Chlor 17,20957 „

5) *Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia.*

Der Inhalt zweier Flaschen Wasser wurde mit Salzsäure unter Zusatz der durch Nachspühlen der Flaschen durch salzsäurehaltiges Wasser erhaltenen Flüssigkeit zur ...ne eingedampft, der Rückstand scharf getrocknet,

wieder mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Kieselsaure abfiltrirt. Das Filtrat versetzte man mit Chlorwasser, erwärmte, fällte mit Ammon, filtrirte den entstandenen geringen Niederschlag ab und bestimmte im Filtrate Kalk und Magnesia mittelst oxalsaurem Ammon und phosphorsaurem Natron nach üblicher Art.

a) 1732 Grm. Wasser lieferten 0,1281 Grm. Kieselsäure gleich 0,73960 p. 10 M.

b) 1734 Grm. Wasser gaben ferner 0,1277 Grm, Kieselsäure gleich 0,73645 „

Mittel: 0,73802 p. 10 M.

a) 1732 Grm. Wasser lieferten 0,3224 Grm. durch regelrechtes Glühen erhaltenen kohlensauren Kalk gleich Kalk 1,04235 p. 10 M.

b) 1734 Grm. Wasser gaben ferner 0,3227 Grm. kohlensauren Kalk gleich Kalk 1,04217 „

Mittel: 1,04226 p. 10 M.

a) 1732 Grm. Wasser lieferten 0,0625 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gleich Magnesia 0,13004 p. 10 M.

b) 1734 Grm. Wasser gaben 0,0628 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend Magnesia 0,13051 „

Mittel: 0,13027 p. 10 M.

6) *Bestimmung des Kalis und Natrons.*

a) 1000 Grm. Wasser wurden bis zur Hälfte eingekocht, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat brachte man mit Salzsäure zur Trockne, glühte gelinde, löste in wenig Wasser, dampfte unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd wieder ein, glühte den Rückstand, löste wieder in Wasser und befreite die Lösung durch Filtration von der ausgeschiedenen Kieselsäure und Magnesia. Das Filtrat wurde endlich zur Trockne eingedampft und der Rückstand schwach geglüht, gewogen. Derselbe enthielt Kali und Natron theils in Verbindung mit der genau bekannten Menge Schwefelsäure (1.), theils im Zustand von Chlormetallen und ausserdem das vorhandene Lithion als Chlorlithium. Die Salze wurden in Wasser gelöst, vorsichtig so

lange alkoholische Chlorstrontiumlösung zugefügt als noch ein Niederschlag entstand, und hierauf etwas Weingeist zugesetzt, um die Abscheidung des schwefelsauren Strontians zu vervollständigen. Nach 24 Stunden wurde filtrirt, der schwefelsaure Strontian mit verdünntem Weingeist ausgewaschen, das Filtrat bis auf eine kleine Menge eingeengt, dann mit überschüssigem Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Durch Behandlung des Rückstandes mit Weingeist wurden Natriumplatinchlorid und Chlorstrontium aufgelöst, das rückständige Kaliumplatinchlorid abfiltrirt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Erhalten von vorstehender Menge Wasser 0,4795 Grm. Kaliumplatinchlorid entsprechend Kali 0,92412 p. 10 M.

b) 569,5 Grm. Wasser gaben ferner 0,2654 Grm. Kaliumplatinchlorid gleich Kali 0,89814 „

Mittel: 0,91113 „

gleich schwefelsaurem Kali 1,68475 „

a) 1000 Grm. Wasser lieferten 3,9767 Grm. schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlornatrium + Chlorlithium gleich 39,767 p. 10 M.

b) 569,5 Grm. Wasser gaben ferner 2,2742 Grm. schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlornatrium + Chlorlithium gleich 39,94029 „

Mittel: 39,85365 p. 10 M.

Hiervon ist abzuziehen:

1) Das schwefelsaure Kali gleich 1,68475
2) Das Chlorlithium nach 7) gleich 0,11069

1,79544 „

so bleiben schwefelsaures Natron und Chlornatrium 38,05821 p. 10 M.

Das schwefelsaure Natron ist gleich 3,08191 „
(siehe Berechnung der Analyse b)

bleiben für Chlornatrium 34,97630 p. 10 M.

entsprechend Natron 18,54502 p. 10 M.

3,08191 schwefelsaures Natron gleich Natron 1,34562 „

zusammen Natron gleich 19,89063 p. 10 M.

7) *Bestimmung des Lithions.*

10000 Grm. Wasser wurden eingedampft, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat brachte man mit Salzsäure zur Trockne und erhitzte den Rückstand stärker bis keine freie Salzsäure mehr vorhanden. Derselbe wurde fein zerrieben durch Aether-Alkohol wiederholt ausgezogen, die erhaltenen Lösungen bei gelinder Wärme verdampft, die zurückgebliebenen Salze mit Wasser aufgenommen, noch in Lösung befindliche kleine Mengen Magnesia mittelst Natronlauge ausgeschieden und abfiltrirt. Das Filtrat brachte man unter Zusatz einer gemessenen Quantität phosphorsauren Natrons zur Trockne, behandelte den Rückstand mit etwas Wasser, erwärmte, fügte einen gleichen Raumtheil Ammon zu und liess längere Zeit stehen. Das ausgeschiedene phosphorsaure Lithion wurde abfiltrirt und mit einer Mischung aus gleichen Volumen Ammon und Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden wiederholt eingedampft und der Rückstand auf gleiche Art behandelt. Das erhaltene phosphorsaure Lithion wog nach dem Glühen 0,1008 Grm., entsprechend Lithion 0,03902 p. 10 M.
gleich Chlorlithium 0,11069 „

8) *Bestimmung des Strontians, des Eisenoxyduls, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Phosphorsäure, der Arsensäure und des Kupferoxyds.*

A. Der bei 2) erhaltene und mit Alkohol ausgekochte Rückstand wurde mit etwas Salzsäure und Wasser aufgenommen, ein gleiches Volumen Weingeist zugefügt und die Kieselsäure nebst dem vorhandenen schwefelsauren Strontian nach längerem Stehen abfiltrirt, getrocknet, mit Natronlauge und kohlensaurem Natron gekocht, das Ungelöste mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, ausgekocht, der Rückstand vollständig ausgewaschen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst und endlich der Strontion durch Gypssolution gefällt.

B. Die von der Kieselsäure und dem schwefelsauren Strontian abfiltrirte salzsaure Lösung sättigte man nach

Verdampfung des Weingeistes mit Schwefelwasserstoff und liess 48 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hatte sich ein bräunlichgelber Niederschlag abgelagert, bestehend aus Schwefelarsen, Schwefelkupfer + Schwefel.

1) Derselbe wurde, abfiltrirt mit verdünnter Natronlauge behandelt, die filtrirte Lösung unter Zusatz von Salpeter zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen, in Wasser gelöst (wobei noch eine Spur Kupferoxyd erhalten wurde), und die entstandene Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia bestimmt.

2) Das bei Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Natronlauge ungelöst gebliebene Schwefelkupfer, sowie die bei der Bestimmung des Arsens erhaltene Spur Kupferoxyd wurden in Salpetersäure gelöst und das Kupferoxyd kochend durch Natronlauge gefällt.

C. Die von den Schwefelmetallen (B. 1) abfiltrirte Flüssigkeit versetzte man mit Ammon, dann mit Schwefelammonium und filtrirte nach 24 Stunden den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydirt, kohlensaures Natron bis fast neutral zugesetzt, hierauf mit kohlensaurem Baryt gefällt. Den Niederschlag löste man in Salzsäure, entfernte den Baryt durch Schwefelsäure, verdampfte bis trocken, löste in Wasser, fügte Weinsäure dann Ammon zu. Es entstand ein geringer Niederschlag, der abfiltrirt und gewogen sich bei näherer Untersuchung als phosphorsaurer Kalk erwies. Die abfiltrirte Lösung wurde mit Schwefelammonium versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Salpetersäure oxydirt, mit Ammon gefällt und das reine Eisenoxyd abfiltrirt und gewogen.

1) Das Filtrat vom Schwefeleisen dampfte man mit etwas kohlensaurem Natron und Salpeter zur Trockne, glühte, löste in Salzsäure und fügte Ammon zu. Der hierdurch erhaltene Thonerdeniederschlag kommt als phosphorsaure Thonerde in Rechnung, da das Filtrat mit ammonikalischer Magnesialösung noch eine kleine Menge phosphorsaure Ammonmagnesia ergab.

2) Die abfiltrirte Flüssigkeit von dem durch kohlensauren Baryt hervorgebrachten Niederschlag wurde mit Schwefelsäure versetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Mangan durch Schwefelammonium gefällt, in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron abgeschieden.

25,000 Grm. lieferten:

0,0061 Grm. Eisenoxyd gleich Eisenoxydul	0,00219 p. 10 M.
0,0049 Grm. (durch Glühen des erhaltenen kohlensauren Manganoxyduls) Manganoxyduloxyd gleich Manganxydul	0,00182 „
0,0057 Grm. phosphorsauren Kalk (PO_5, 3CaO) gleich Phosphorsäure	0,00104 p. 10 M.
0,0045 Grm. phosphorsaure Thonerde gleich Thonerde 0,00075 p. 10 M. entsprechend Phosphorsäure	0,00105 „
0,0019 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gleich Phosphorsäure	0,00048 „
zusammen Phosphorsäure gleich	0,00257 p. 10 M.
0,0021 Grm. Kupferoxyd gleich	0,00084 „
0,0009 Grm. Arsensäure-Magnesia bei 100° getrocknet gleich Arsensäure	0,00023 „
0,0174 Grm. schwefelsauren Strontian gleich Strontian	0,00392 „

9) *Bestimmung des Schwefels.*

Eine grosse Glasflasche, enthaltend eine gemessene Quantität ammoniakalischer Silberlösung, wurde möglichst rasch mit Wasser gefüllt und wohl verstopft. Nach 10 Tagen hatte sich ein reichlicher Niederschlag (der Hauptmasse nach kohlensaurer Kalk) abgesetzt. Derselbe wurde abfiltrirt, zunächst mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Essigsäure behandelt, der Rückstand in starker Salpetersäure gelöst, filtrirt und die Lösung mit Salzsäure gefällt.

60,250 Grm. Wasser gaben 0,0162 Grm. Chlorsilber entsprechend Schwefel 0,00029 p. 10 M.

Der Schwefel lässt sich wegen seiner höchst geringen Menge im Wasser qualitativ nicht leicht nachweisen, dessen Gegenwart erweist sich aber unzweifelhaft daran, dass im

Schwertbade die aus Blei angefertigten Deckel, welche die Oeffnungen der zu den Dampfbädern geführten Canäle schliessen, namentlich auf der inneren Seite, wie die nähere Prüfung ergab, mit einer glänzenden schwarzen Lage von Schwefelblei überzogen sind; auch fand sich Schwefeleisen auf der inneren Seite einer Eisenplatte, welche eine offene Stelle des Zulaufcanals im Schwertbade deckt.

10) *Bestimmung der organischen Materie.*

Da die vorhandene organische Materie beim Kochen des Wassers in den entstehenden Niederschlag übergeht, so wurden 2000 Grm. Wasser gekocht, filtrirt, der Rückstand bei 170° C. getrocknet, gewogen, dann schwach geglüht mit kohlensaurer Ammonlösung befeuchtet, wieder bei 170° C. getrocknet und gewogen. Die Gewichtsabnahme betragend 0,0053 Grm. entspricht organischer Materie 0,02650 p. 10 M.

11) *Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.*

Drei Flaschen mit einer genügenden Quantität ammoniakalischer Chlorbaryumlösung versehen, wurden unter nöthiger Vorsicht mit Wasser gefüllt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und der Gehalt desselben an Kohlensäure im Fresenius-Will'schen Apparat bestimmt.

a) 466,5 Grm. Wasser lieferten 0,310 Grm. Kohlensäure gleich 6,6452 p. 10 M.

b) 467 Grm. Wasser gaben 0,3093 Grm. Kohlensäure gleich 6,6231 „

c) 420 Grm. Wasser lieferten 0,3016 Grm. Kohlensäure gleich 7,18095 „

Zur Bestimmung a und b diente Wasser vom Krahnen, wo das sämmtliche zur Analyse verwendete Wasser genommen wurde, während zur Bestimmung c Wasser der offenen Stelle des Zulaufcanals im Schwertbade verwendet wurde, ein der Quelle fast um die Hälfte näher gelegener Punkt. Ich halte daher die letztere Zahl für die dem wirklichen Kohlensäuregehalte am nächsten liegende, und habe solche in der folgenden Berechnung aufgenommen.

12) *Bestimmung des Ammons.*

Dieselbe geschah genau nach der in „Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse, 4. Aufl., p. 437" verzeichneten Methode. Das Ammoniumplatinchlorid wurde durch Glühen in Platin übergeführt.

1699 Grm. Wasser lieferten 0,0250 Grm. Platin gleich Ammoniumoxyd 0,03867 p. 10 M.

13) *Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile.*

100 Grm. Wasser bei 100° C. verdampft und der Rückstand bei 160° C. getrocknet hinterliessen 0,4147 Grm. gleich 41,47 p. 10 M.

Wird diese Zahl mit der Summe der einzelnen Bestandtheile verglichen, so ergiebt sich eine nicht unerhebliche Differenz = 0,67672 p. 10 M.*) Hauptsächlich dadurch bedingt, dass sich im Rückstande die Kieselsäure in Verbindung mit Basen befindet, deren Kohlensäure abgeschieden worden. (Vergl. Fresenius' „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau", p. 57.)

C. Berechnung der Analyse.

a) *Schwefelsaures Kali.*

Kali ist vorhanden nach b	0,91113 p. 10 M.
bindend Schwefelsäure	0,77362 „
zu schwefelsaurem Kali	1,68475 p. 10 M.

b) *Schwefelsaures Natron.*

Sohwefelsäure ist vorhanden nach 1.	2,50991 p. 10 M.
Davon ist gebunden an Kali	0,77362 „
Rest:	1,73629 p. 10 M.
bindend Natron	1,34562 „
zu schwefelsaurem Natron	3,08191 p. 10 M.

c) *Chlornatrium.*

Chlor ist vorhanden nach 4.	17,20957 p. 10 M.
bindend Natrium	11,16246 „
zu Chlornatrium	28,37203 p. 10 M.

*) Bei der Analyse der Aachener Thermen fand Liebig diese Differenz noch grösser.

d) *Jodnatrium.*

Jod ist vorhanden nach 2.	0,00191 p. 10 M.
dasselbe bindet Natrium	0,00034 „
zu Jodnatrium	0,00225 p. 10 M.

e) *Bromnatrium.*

Brom ist vorhanden nach 3.	0,01313 p. 10 M.
bindend Natrium	0,00377 „
zu Bromnatrium	0,01690 p. 10 M.

f) *Schwefelnatrium.*

Schwefel ist zugegen nach 9.	0,00029 p. 10 M.
bindend Natrium	0,00042 „
zu Schwefelnatrium	0,00071 p. 10 M.

g) *Kohlensaures Natron.*

Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlornatrium + Chlorlithium ist vorhanden nach 6.		39,85365 p. 10 M.
Davon ist abzuziehen:		
Schwefelsaures Kali nach a.	1,68475	
Schwefelsaures Natron „ b.	3,08191	
Chlornatrium „ c.	28,37203	
Chlorlithium „ 7.	0,11069	
Das dem Jod entsprechende Chlornatrium	0,00086	
Das dem Brom entsprechende Chlornatrium	0,00958	
Das dem Schwefel entsprechende Chlornatrium	0,00104	
		33,26086 „
bleibt aus kohlensaurem Natron entstandenes Chlornatrium		6,59279 p. 10 M.
entsprechend kohlensaures Natron		5,97703 „

h) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden nach 7.	0,03902 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	[illegible] „
zu kohlensaurem Lithion	[illegible] p. 10 M.

i) *Kohlensaures Ammoniumoxyd.*

Ammoniumoxyd ist vorhanden nach 12.	0,03867 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	0,03271 „
zu kohlensaurem Ammoniumoxyd	0,07138 p. 10 M.

k) *Arsensaurer Kalk.*

Arsensäure ist zugegen nach 8.	0,00023 p. 10 M.
bindend Kalk	0,00011 „
zu arsensaurem Kalk ($AsO_5, 2CaO$)	0,00034 p. 10 M.

l) *Phosphorsaure Thonerde.*

Nach 8. gleich	0,00180 p. 10 M.
entsprechend Phosphorsäure	0,00105 „

m) *Phosphorsaurer Kalk.*

Phosphorsäure ist vorhanden nach 8.	0,00257 p. 10 M.
Davon ist an Thonerde gebunden	0,00105 „
Rest:	0,00152 p. 10 M.
bindend Kalk	0,00179 „
zu phosphorsaurem Kalk ($PO_5, 3CaO$)	0,00331 p. 10 M.

n) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden nach 5.		1,04226 p. 10 M.
Davon ist gebunden		
an Arsensäure	0,00011	
„ Phosphorsäure	0,00179	
		0,00190 „
Rest:		1,04036 p. 10 M.
bindend Kalk		0,81743 „
zu kohlensaurem Kalk		1,85779 p. 10 M.

o) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist zugegen nach 5.	0,13027 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	0,14329 „
zu kohlensaurer Magnesia	0,27356 p. 10 M.

p) *Kohlensaurer Strontian.*

Strontian ist vorhanden nach 8.	0,00392 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	0,00167 „
zu kohlensaurem Strontian	0,00559 p. 10 M.

q) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden nach 8.	0,00219 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	0,00134 „
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,00353 p. 10 M.

r) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden nach 8.	0,00182 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	0,00113 „
zu kohlensaurem Manganoxydul	0,00295 p. 10 M.

s) *Kohlensaures Kupferoxyd.*

Kupferoxyd ist vorhanden nach 8.	0,00084 p. 10 M.
bindend Kohlensäure	0,00046 „
zu kohlensaurem Kupferoxyd	0,00130 p. 10 M.

t) *Kieselsäure.*

Nach 5. beträgt dieselbe	0,73802 p. 10 M.

u) *Organische Materie*

ist vorhanden nach 10.	0,02650 p. 10 M.

v) *Kohlensäure.*

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden nach 11.		7,18095 p. 10 M.
Davon ist gebunden		
an Natron	2,48103	
„ Lithion	0,05743	
„ Ammoniumoxyd	0,03271	
„ Kalk	0,81743	
„ Magnesia	0,14329	
„ Strontian	0,00167	
„ Eisenoxydul	0,00134	
„ Manganoxydul	0,00113	
„ Kupferoxyd	0,00046	
		3,53649 „
	Rest:	3,64446 p. 10 M.
Hiervon ist mit den einfach-kohlensauren Salzen zu doppelt-kohlensauren verbunden		3,5[illegible]
bleibt völlig freie Kohlensäure		0,[illegible]

D. Zusammenstellung.

10000 Theile Wasser enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

1) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali	1,68475
Schwefelsaures Natron	3,08191
Chlornatrium	28,37203
Jodnatrium	0,00225
Bromnatrium	0,01690
Schwefelnatrium	0,00071
Kohlensaures Natron	5,97703
Kohlensaures Lithion	0,09645
Kohlensaure Magnesia	0,27356
Kohlensaurer Kalk	1,85779
Kohlensaurer Strontian	0,00559
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00353
Kohlensaures Manganoxydul	0,00295
Kohlensaures Kupferoxyd	0,00130
Phosphorsaure Thonerde	0,00180
Phosphorsaurer Kalk	0,00331
Arsensaurer Kalk	0,00034
Kieselsäure	0,73802
Organische Materie	0,02650
Summe der nicht flücht. Bestandth.	42,14672
Kohlensaures Ammoniumoxyd	0,07138
Kohlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	3,53649
Kohlensäure, völlig freie	0,10797
Summe aller Bestandtheile	45,86256

2) In nicht wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Rubidiumoxyd.
Schwefelsaures Cäsiumoxyd.
Borsaures Natron.
Salpetersaures Natron.
Kohlensaurer Baryt.
Fluorcalcium.

Der besonderen Güte und Gefälligkeit des Herrn Professor Bunsen habe ich es zu verdanken, die neuen Alkalimetalle: Rubidium und Cäsium als Bestandtheile des Wassers anführen zu können.

...ndung derselben wurden 130 Pfd. Wasser ...t, das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure

im Wasserbade verdampft, der Rückstand bei erhöhter Temperatur getrocknet, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und die circa 1500 Grm. wiegende Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nach einigen Tagen wurde der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in grösseren Mengen Wasser kochend gelöst, die Lösungen vereinigt, und nach dem Erkalten die ausgeschiedene Platinverbindung abfiltrirt und getrocknet.

Den so dargestellten Platinniederschlag hatte Herr Prof. Bunsen die Güte zu untersuchen und mir wörtlich Folgendes mitzutheilen:

„Der Platinniederschlag enthält beide neue Alkalimetalle in verhältnissmässig erheblicher und wie es scheint in nahe gleicher Menge. Schon eine 10 bis 12malige Auskochung des Niederschlags reicht aus, das Chlorplatinkalium fast völlig davon zu entfernen. Der bei diesen Auskochungen übrig bleibende Rückstand löst sich nur schwierig zu einer äusserst schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, und lässt im Spectralapparat die Spectren des Rubidiums und Cäsiums, beide in ausgezeichneter Schönheit und Vollständigkeit, erkennen."

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

1) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali	1,68475
Schwefelsaures Natron	3,08191
Chlornatrium	28,37203
Jodnatrium	0,00225
Bromnatrium	0,01690
Schwefelnatrium	0,00071
Doppelt-kohlensaures Natron	8,45806
Doppelt-kohlensaures Lithion	0,15388
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,41685
Doppelt-kohlensaurer Kalk	2,67522
Doppelt-kohlensaurer Strontian	0,00726
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,00487
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,00408
Doppelt-kohlensaures Kupferoxyd	0,00176
Phosphorsaure Thonerde	0,00180
Phosphorsaurer Kalk	0,00331
Arsensaurer Kalk	0,00034
Kieselsäure	0,73802
Organische Materie	0,02650
Summe:	45,65050
Doppelt-kohlens. Ammoniumoxyd	0,10409
Kohlensäure, völlig frei	0,10797
Summe aller Bestandtheile	45,8(

2) In nicht wägbarer Menge vorhandene Bestandt

Die Quelle wurde 1829 von Monheim untersucht (s. Monheim: Die Heilquellen von Aachen, Burtscheid, Spaa etc. Aachen 1829). Vergleicht man die Resultate der Chlor + Brom + Jod-, sowie die der Schwefelsäurebestimmung, die allein einen Vergleich gestatten, mit den Resultaten derselben Bestimmungen vorstehender Analyse, so ergiebt sich ein vollständiges Uebereinkommen.

Eine Bestimmung der sämmtlichen nicht flüchtigen Bestandtheile, von Lersch 1861 ausgeführt, lieferte fast ganz genau die von mir gefundene Zahl.

Für 10,000 Theile Wasser wurde gefunden:

	Wildenstein 1862.	Monheim*) 1829.	Lersch 1861.
Chlor- + Brom- + Jodsilber	69,64	70,25	—
Schwefelsäure	2,5099	2,5265	—
Abdampfungs-Rückstand bei 150—160° C. getrocknet	41,47	—	41,48

Das Wasser scheint hiernach keine Veränderungen in seiner Zusammensetzung zu erleiden.

XV.

Die Gesteins-Analysen.

Unter diesem Titel ist jüngst ein Werkchen von J. Roth (Berlin, Verlag von Wilhelm Hertz. 1861.) erschienen, welches in hohem Maasse die Aufmerksamkeit der Chemiker und Geologen zu verdienen scheint. Der Verf. hat „in tabellarischer Uebersicht" *fast alle* bis jetzt bekannten Ana-

*) Monheim fand bei der Analyse pr. 10 M. 28,7205 Chlornatrium; 4,5123 schwefelsaures Natron, und berechnet diese Zahlen aus den Verhältnissen: 158,6 AgCl = 64,84 NaCl, und 14,0 BaOSO₃ = 8,57[illegible] [illegible] Zur Vergleichung habe ich daher die hiernach [illegible] Chlor- + Brom- + Jodsilber und schwefelsau[illegible] [illegible] [illegible]net und aus letzterem die Schwefelsäure.

lysen von den Gesteinen, welche die Erdoberfläche ausmachen, zusammengestellt und „mit kritischen Erläuterungen" versehen. Es ist das erste Mal, dass ein mit der Chemie völlig vertrauter Geolog das Resultat seiner kritischen Forschungen veröffentlicht und mit diesen das ganze Gebiet der jetzt so verwickelten Petrographie — natürlich mit Ausnahme der Flötzgesteine — umfasst hat. Schon die Sammlung eines so reichen Materials chemischer Analysen, die theils in mehr oder weniger sparsam verbreiteten Werken niedergelegt, theils noch gar nicht veröffentlicht sind, würde das Werk des Verf. so werthvoll machen, wie einst die erste Zusammenstellung der Mineral-Analysen Rammelsberg's. Es sind aber überdiess mancherlei neue wichtige Anschauungen darin niedergelegt und wir glauben daher manchem unserer Leser einen willkommenen Dienst zu thun, wenn wir von den leitenden Gesichtspunkten die wesentlichen hervorheben und in Kürze die Gliederung des Ganzen angeben.

Die schwierige Abgrenzung der krystallinischen Silicatgemenge gegen einander ist bisher meistens einseitig von den Petrographen vorgenommen worden. Man hat theils der mineralogischen Zergliederung, theils der geognostischen Untersuchung, selten der chemischen Analyse das entscheidende Wort gegönnt. Der Verf. weist nach, dass weder die Petrographie, noch die Mineralogie eine selbstständige Berechtigung zur Anordnung der Gesteine besitzen, dass vielmehr nur die geognostischen Verhältnisse entscheiden müssen. Dem Chemiker kann natürlich die höchste Entscheidung nicht zufallen, da er in der Regel nur die Gesammtzusammensetzung eines Gesteins rücksichtlich seines Gehaltes an Basen und Säure ermittelt, ohne zu fragen, welche Structur es besitze und aus welchen einzelnen Mineralien es zusammengesetzt sei. Wohl aber ist die chemische Analyse unentbehrlich in den Fällen, wo die mineralogische Bestimmung der Gemengtheile, wie in feinkörnigen, glasigen und dichten Gesteinen, unsicher oder unmöglich wird. Und immerhin liefert sie in den Analysen der normalen Varietäten sehr vieler Gesteine treffliche Anhaltspunkte, denn es lassen sich daraus *typische Mittelzahlen* be-

rechnen, um welche bei jenen normalen Varietäten nur in bestimmten Grenzen ein Schwanken stattfindet.

Um die Analysen der verschiedenen Gesteine übersichtlich vergleichbar zu machen, sind bis jetzt bekanntlich zwei Wege eingeschlagen, der eine von G. Bischof, der andere von Bunsen. Der Erstere berechnete aus den Analysen den Sauerstoffquotient, d. h. er dividirte mit dem Sauerstoffgehalt der Kieselsäure in den der sämmtlichen Basen und verglich das Resultat mit den auf gleiche Weise ermittelten Quotienten aus verschiedenen bekannten Mineralien, welche häufig in den Gesteinen vorzukommen pflegen, z. B. des Orthoklases, Glimmers, Augits u. s. w. Auf diese Weise erhielt er eine Stufenleiter von Zahlen, welche das Maass für die theoretische Sättigungsstufe abgeben, indem man sich alle Oxyde, $\dot{R}$ wie $\dddot{R}$, mit so viel Kieselsäure verbunden denkt wie im Orthoklas.

Bunsen betrachtet die krystallinischen Gesteine von dem Gesichtspunkte zweier Haupttypen aus und nennt dieselben „normaltrachytisch" (t) und „normalpyroxenisch" (p). Die erstere lässt sich zusammengesetzt ansehen entweder aus 28,5 p.C. Kieselerde und 71,5 p.C. Orthoklas (mit $2\dot{N}a$ auf $1\dot{K}$) oder als ein Gemenge von Orthoklas, Oligoklas und Kieselerde, wobei im ganzen Gestein 7,38 p.C. Alkalien und 1,72 p.C. Kalk und Magnesia auftreten. Es ist also das Sauerstoffverhältniss der Basen zu dem der Kieselsäure = 1 : 5. In dem normalpyroxenischen Typus sind die Alkalien gegen Kalk und Magnesia bedeutend untergeordnet und der Sauerstoff der Basen verhält sich zu dem der Kieselsäure = 3 : 2; man hat hier ein Gemenge von Augit oder Hornblende mit Labrador oder Anorthit. Die meisten Gesteine Islands sind entweder diesen zwei Haupttypen selbst angehörig, oder sie sind Gemische aus dem sauren (trachytischen) und dem basischen (pyroxenischen).

Indem der Verf. diese beiden Anschauungsweisen Bischof's und Bunsen's beurtheilt, hebt er hervor, dass der Sauerstoffquotient sehr gute Dienste leistet, wenn das Gestein sich der Zusammensetzung derjenigen Mineralien

sehr nähert, welche als Maasstab der Beurtheilung dienen, also wenn Orthoklas, Oligoklas, Labrador etc. den Glimmer, Augit etc. überwiegen. Jedenfalls ist es aber ein wesentlicher Fehler, dass die Methode als Maasstab der Vergleichung das Sauerstoffverhältniss der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ in solcher Weise zu Grunde legt, dass auf 1 At. $\dot{R}$ 1 At. $\dddot{R}$, wie im Orthoklas, angenommen wird. In Folge dessen berechnet man Mineralien, welche in der Wirklichkeit nicht existiren, und wenn ein Gestein in dem Gehalt der Basen von dem Verhältniss $\dot{R} : \dddot{R}$ bedeutend abweicht, so wächst die Unsicherheit der Beurtheilung beträchtlich. Dieses ist namentlich der Fall bei den thonerdereichen Augiten und Hornblenden, bei den olivin- und magneteisenreichen Gesteinen.

Für die fast ganz augit- und hornblendenfreien und glimmerarmen Gesteine giebt sowohl die Methode des Sauerstoffquotients, als auch Bunsen's Bezeichnung als normaltrachytisch die richtige Anschauung und während die normalpyroxenischen Gesteine nach dem Sauerstoffquotient bei Anwesenheit von viel Thonerde-Augiten nicht gut erkannt werden, sind sie nach Bunsen's Verfahren unverkennbar, besonders da hiernach alles Eisen als Oxydul und mit der Thonerde zusammen in Rechnung gestellt wird. Diese letztere Annahme jedoch findet der Verf. auffallend für die pyroxenischen Gesteine, da in diesen notorisch Eisenoxyd als solches oft vorkommt und der Gehalt des Eisenoxyduls gegen den der Thonerde bedeutenden Schwankungen unterliegt.

Der Verf. weist aber ferner nach, dass nicht alle Mischlings-Gesteine sich den Formeln Bunsen's (t + np) fügen, und führt als Beispiele an den dichten Trapp von Eskifjord, den quarzfreien Felsitporphyr von Christiania, den Melaphyr von Vettakollen, Hekla-Lava von 1845 und andere. Es gehören hierher namentlich alle Gesteine, in denen bei reichem Gehalt an Orthoklas, Oligoklas und Leucit die Anwesenheit von Augit, Hornblende und Quarz eine gewisse Grösse nicht übersteigt, wie z. B. die Vesuv-Laven, Sanidin-
hyte, Drachenfels-Trachyte, Phonolithe, quarzfreie

Orthoklas- und Oligoklas-Porphyre. Die Abweichung von der Formel erklärt sich meist dadurch, dass die in t neben dem Feldspath vorhandene Kieselsäure nur Kalk und Magnesia aus p zur Sättigung bekommt, dass also Mangel an Alkalien und Ueberschuss von Kalk und Magnesia eintritt, wenn neben wenig Augit und Hornblende viel Orthoklas, Oligoklas und Leucit anwesend sind. In der Verwitterung oder der mangelhaften und spärlichen Entwicklung der fraglichen Gebirge kann die Abweichung von der Formel nicht immer liegen — das zeigt der Verf. an mehreren Beispielen.

Im Anschluss an diese Besprechung stellt der Verf. die ideellen Anforderungen an eine vollendete Gesteinsanalyse und giebt über die Wahl des Materials und der Methode rücksichtlich der Isolirung einzelner Bestandtheile eines Gesteins, über die Schwierigkeit der Bestimmung der mineralogischen Bestandtheile selbst nach der Analyse sehr verständige Winke. Vor Allem weist er nach, dass die Berechnung auf die Quantität der Gemengtheile eines Gesteins ohne die Analyse derselben nur illusorisch ist..

Um die wichtigsten Silicat-Gemengtheile der Gebirgsarten nach den charakteristischen Oxyden $\dot{R}$ leicht zu überschauen, hat der Verf. nachstehende Tabelle zusammengestellt, aus welcher sich sogleich ergiebt, dass ein Gestein mit überwiegendem Orthoklas an $\dot{R}$ vorzugsweise Kali, mit überwiegendem Anorthit vorzugsweise Kalk enthalten muss; aber es ist kein Schluss daraus für die in der Natur vorkommenden Mineralvereinigungen gestattet, weil diese wesentlich durch die Menge der Oxyde $\dddot{R}$ und der Säure, auch wohl noch durch andere Umstände bedingt sind.

$\dot{K}$	$\dot{Na}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Fe}$
Leucit	(Albit)	Anorthit Titanit Pistazit	Olivin Chlorit Talk Serpentin	Chlorophäit
Orthoklas	Oligoklas Nephelin	Labrador	—	—
—	—	Augit, Hornblende	Augit, Hornblende, Turmalin	Augit, Hornblende, Turmalin

$\dot{K}$	$\dot{N}a$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$
—	Labrador	Oligoklas	—	Chlorit, Olivin
Kaliglimmer	—	Granat	Magnesiaglimmer	Granat
—	Hauyn	Hauyn	—	Turmalin
Magnesiaglimmer	—	—	Kaliglimmer	Serpentin
Nephelin	Kaliglimmer	—	—	—
Hauyn	—	—	—	—
Oligoklas	Orthoklas	—	Granat	Magnesiaglimmer
Labrador	Anorthit	Nephelin	—	—
Hornblende	—	Magnesiaglimmer	Orthoklas	—
Turmalin	Hornblende	Kaliglimmer	—	—
—	Magnesiaglimmer	Orthoklas	—	—
Anorthit	Leucit	Turmalin	—	—
—	Turmalin	Leucit	Oligoklas Labrador Nephelin Anorthit	—

Die innerhalb gewisser Grenzen mögliche und wichtige Controle für die Analysen, das specifische Gewicht, findet sich leider bei Gesteins-Analysen bis jetzt selten angegeben. Wie wichtig dasselbe sei, lehren die Abschnitte Liporit (p. XXXV) und Pechstein (p. XXXIII). In letzterem beweist der Verf., dass vermöge des specifischen Gewichts dieses Gesteins die darin enthaltene Kieselsäure mit ihrem niedrigeren specifischen Gewicht (2,2) enthalten sein müsse und daraus im Verein mit der geognostischen Umgebung ergiebt sich die Theorie für die Entstehung des Pechsteins durch überhitzte Wasserdämpfe.

In der Betrachtung der Eruptivmassen vom geognostischen Gesichtspunkte hebt der Verf. hervor, dass *„je älter das Gestein, desto öfter die geognostisch zusammengehörige Masse in petrographisch und chemisch verschiedene Dinge zerfällt“*; die Massen spalten sich in einzelne Glieder, deren chemische und mineralogische Zusammensetzung sehr ungleich sind. Diess ist speciell der Fall, wo das Volumen der Masse sehr

bedeutend ist; wo diess nicht eintritt — wie z. B. bei den neueren Lavaergüssen — tritt bei Constitution durch identische Mineralien grössere Gleichförmigkeit der Mischung ein, denn bis zu gewissem Grade verschiedene chemische Zusammensetzung hindert nicht das Zerspalten in dieselben Mineralien, nur werden die relativen Mengen der letzteren ungleich sein. Es können aber auch *feurig flüssige Massen von gleicher chemischer Zusammensetzung in sehr verschiedene Mineralien auseinander fallen*, und die Ursachen dafür lassen sich theils nur muthmaassen, theils liegen sie in der unsicheren mineralogischen Umgrenzung verschiedener Gesteine, oder in der zweifelhaften Sicherheit der chemischen Analyse. Man kann sich wohl vorstellen, dass die neueren Eruptivgesteine wegen ihrer viel schnelleren Erkaltung nicht das Spalten in dieselben Mineral-Associationen erleiden könnten, wie die älteren; aber es lassen sich über die Einflüsse des Drucks, des umgebenden Mediums u. dergl. kaum entfernte Andeutungen geben.

Versucht man, die Gesteine auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung (ähnlich wie bei den Salzen) zu classificiren und fasst das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure ($\ddot{Si}$) zu dem der Basen ins Auge, mit der Hypothese, dass alles anwesende Eisen halb als Oxydul halb als Oxyd da sei, so lassen sich zwei Reihen aufstellen, in deren einer der Sauerstoff der Basen zu einander = 1 : 3, also $\dot{R} : \dddot{\bar{R}}$ und der Sauerstoff der Kieselerde in den drei Unterabtheilungen 13—20, 9—12 und 7—9 beträgt. In der anderen Reihe ist der Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}}$ wie 1 : 1 bis 2, und der der Kieselsäure in den fünf Unterabtheilungen 10—12, 6—9, 4½—6, 3—4. Aber man findet alsdann (p. XXII), dass Gesteine oft zweien weit auseinanderstehenden Gruppen angehören, welche mineralogisch in denselben Rahmen gefasst werden, dass *also chemische Reihung und mineralogische Anordnung nie zusammenfallen.*

Aus gleichem Grunde und besonders weil die Eisenoxyde ganz unberücksichtigt gelassen sind, ist daher ein ähnlicher Classificirungsversuch Durocher's (*Ann. min.* (5.) *XI*, 217. *Appendix* 676) r[illegible]ren.

Die chemische Anordnung ist ausserdem desshalb noch misslich, weil man über die chemische Bedeutung gewisser Gemengtheile nicht allseitig übereinstimmt. Der Verf. ist der Ansicht, dass von den untergeordneten Substanzen Zirkonerde ($\ddot{Z}r$) und Titansäure ($\ddot{T}i$) den Quarz, von den übrigen der Magnesiaglimmer die Hornblende, der Nephelin den Oligoklas vertreten.

Indem nun der Verf. aus den bisher auseinandergesetzten Gründen die Gesteine weder nach rein chemischen noch nach rein mineralogischen Principien eintheilen wollte, hat er mit besonderer Betonung der geologischen Verhältnisse beide Methoden mit einander zu vereinen gesucht, und weil er überdiess die Abtheilung der Laven bei den betreffenden Gesteinen einreihte, nicht in besonderer Rubrik aufführte, hat er eine Klarheit und Uebersichtlichkeit gewonnen, wie sie bisher vermisst wurde.

Als *Eintheilungsgrund* sind von ihm die *Feldspäthe und die Gegenwart oder Abwesenheit des Quarzes* gewählt (p. XXV). Darnach ergeben sich vier Reihen, von denen je zwei näher verwandt sind, nämlich die beiden mit den Alkali- und die beiden mit den Kalk-Feldspathen. Es ist bemerkenswerth, dass wir hier zum ersten Male Anorthitgesteine als eine selbstständige Gruppe aufgeführt antreffen.

An diese vier Reihen schliessen sich zunächst diejenigen, krystallinischen Schiefer, für deren Entstehung der Verf. den plutonischen Weg annimmt, hierauf die neptunischen Schiefer. Zuletzt noch ein Nachtrag über Liparit und Rhyolith in Veranlassung von v. Richthofen's neuester Schrift: Studien aus dem ungarisch-siebenbürg. Trachytgeb.

Die Anordnung ist am besten aus nachfolgender Tabelle ersichtlich.

I. Orthoklasgesteine.

A. Mit Quarz oder freier Kieselsäure:

1. Granit.
2. Gneiss, Protogyn, Granulit (Leptinit), Hälleflinta, *Siliceo-feldspathic-rocks*, Petrosilex.
3. Felsitporphyre, quarzreiche, quarzarme. Pechstein.
4. Liparit, Obsidian u. Perlstein.
5. Syenit, Miascit.

B. Ohne Quarz oder freie Kieselsäure:

1. Quarzfreier Orthoklasporphyr, Minette.
2. Sanidin-Trachyt. Puzzuolane, Trachyttuff, Trachytconglomerat, Trass. Bimstein (Gebiet um Laach).
3. Sanidin-Oligoklas-Trachyt (Drachenfels-Trachyt.)
4. Phonolith.
5. Leucitophyr und Leucitporphyr.

II. Oligoklasgesteine.

A. Mit Hornblende.

1. Diorit.
2. Porphyrit, Oligoklasporphyr.
3. Amphibol-Andesit (Wolkenburg-Trachyt).

B. Oligoklas mit Augit.

1. Oligoklas-Augit- u. Oligoklas-Uralit-Porphyr.
2. Melaphyr u. Spilit.
3. Pyroxen, Andesit.
4. Nephelinit.
5. Hauynophyr.

An dieser Stelle giebt der Verf. eine Parallel-Zusammenstellung der Orthoklas- und Oligoklasgesteine, aus der sich über Nebeneinander-Vicariiren und gegenseitiger Ausschliessung gewisser Mineralien bemerkenswerthe Resultate ergeben.

III. Labradorgesteine.

1. Labradorporphyr, Augitporphyr.
2. Gabbro.
3. Hypersthenit (zum Theil Trapp).
4. Diabas (Grünstein, Trapp, Hyperit z. Th.).
5. Dolerit.
6. Bunsen's normal pyroxenische Gest.
7. Basalt, Palagonit.

IV. Anorthitgesteine.

A. Mit Augit = Eukrit.

B. Mit Hornblende.

Glimmerschiefer. Urthonschiefer (Phyllit). Hornblendeschiefer, Talkschiefer und Topfstein. Chloritschiefer. Serpentin. Neptunische Gesteine.

Obwohl wir dem Leser des Werks überlassen müssen von dem reichen Material, welches unter jeder der vorgenannten Ueberschriften sich findet, Notiz zu nehmen, wollen wir doch einige bemerkenswerthe Resultate der Forschung hervorheben.

Die Annahme, dass in den neueren Gesteinen die Kieselsäure abnehme und die Kalkerde zunehme, weist der Verf. als irrthümlich zurück. Denn chemisch und mineralogisch seien Liparit und Granit, Eukrit aus dem Kohlenkalk und der der Laven, Dioritporphyr und Amphibolandesit identisch.

Quarz und freie Kieselsäure können bei chemischer Identität *mineralogisch* verschiedene Gesteine geben. Das beweisen die verschiedenen Porphyre (p. XXXII).

Obsidian, Pechstein, Bimstein treten in allen Trachytgruppen auf, und vielleicht führen auch Labradorgesteine Bimstein (p. XLIX).

Die Deutung des Rhombenporphyrs von Tyveholm, welcher so vielfach misskannt worden, ist nach dem Verf. diese: es ist ein quarzfreies Gemisch aus Ortho- und Oligoklaskrystallen, durchsetzt von Glimmer, Hornblende und Magneteisen, genau wie die Grundmasse. Er ist die porphyrartige Ausbildung des Zirkonsyenits von Wettakollen, und geognostisch, chemisch und mineralogisch identisch mit diesem.

XVI.
Notizen.

1) Analyse des Lepidoliths.

Nach der Entdeckung des Rubidiums und Cäsiums hat Bunsen eine vollständige Analyse des Lepidoliths von Rozena bei Hradisko in Mähren durch Herrn Cooper ausführen lassen (Pogg. Ann. CXIII, 344), in welchem zur Ermittelung des Rubidiums 13,509 Grm. Lepidolith verwendet wurden.

Die Zusammensetzung des Minerals ergab sich in 100 Th. zu

Kieselerde	50,32		
Thonerde	28,54		
Eisenoxyd	0,73		
Kalkerde	1,01		
Magnesia	0,51		
Rubidiumoxyd	0,24		
Cäsiumoxyd	Spur		
Lithion	0,70		
Fluorlithium	0,99,	darin Fluor	0,725
Fluornatrium	1,77,	„ „	0,801
Fluorkalium	12,06,	„ „	3,951
Wasser	3,12		
	99,99		

2) Reduction der Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff.

Wenn nach Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 174) Zink mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so ist das entweichende Wasserstoff stets schwefelwasserstoffhaltig und zwar um so reicher, je heisser die Flüssigkeit ist. Verdünnt man aber die Schwefelsäure mit dem doppelten Volum Wasser, so ist keine Spur Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Diese Zerlegung der Schwefelsäure verdient besonders Beachtung, wo es sich um Vermeidung des Schwefelwasserstoffs handelt, wie z. B. bei der Anwendung im Marsh'schen Apparat.

3) Darstellung des Oxaläthers.

Die ausgiebigste Methode dafür ist nach Dr. Kolbe folgende (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 172):

100 Grm. entwässerte Oxalsäure werden mit 100 Grm. saurem schwefelsauren Kali in einer tubulirten Retorte bis 150—180° C. erhitzt, und dazu lässt man nach und nach ein Gemisch von 250 Grm. absoluten Alkohol und 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure fliessen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht unter 150° fällt. Die erste Portion Destillat giesst man zurück und führt die Destillation langsam zu Ende. Die Ausbeute beträgt 70 p.C. von der berechneten Menge, und aus den Waschwässern des Aethers lässt sich noch ziemlich viel Oxamid gewinnen.

---

4) Anhaltende Einwirkung von Wärme und Wasser auf verschiedene Substanzen.

H. C. Sobry (*Compt. rend. t. L, p.* 990) brachte verschiedene Substanzen in hermetisch verschlossene Glasröhren und setzte diese in dem Dampfkessel einer Hochdruckmaschine, während mehrer Monate einer Temperatur von 145—150° C. aus. Einige Versuche wurden auch in einem anderen Kessel bei 75—100° gemacht.

Hierbei zeigten sich die Röhren aus Crownglas als die besten, sie widerstehen besser als die aus böhmischem Glas, obwohl sie auch verändert werden in gewissen Fällen selbst bei wenig erhöhter Temperatur. Englisches Flintglas, das viel Bleioxyd enthielt, wurde sehr leicht zersetzt durch anhaltende Wirkung des Wassers bei einer Temperatur unter 100°, ja selbst bei böhmischem Glas zeigte sich diese Wirkung.

Erhitzt man ein Stück Flintglas oder böhmisches Glas mit einer geringen Menge Wasser in einer Röhre von Crownglas, so ist die Zersetzung bei einer bestimmten Temperatur energischer als bei Gegenwart von viel Wasser, da in ersterem Fall ohne Zweifel eine concentrirtere Lösung eines alkalischen Silicats die Zersetzung veranlasst.

Ziemlich starke Salpetersäure äussert bei 145—150° kaum eine Wirkung auf Flintglas, während reines Wasser dasselbe oder selbst böhmisches Glas in eine weisse krystallinische Substanz umwandelt.

Holz ohne Wasser in einer Röhre während eines Monats auf 145° erhitzt, hatte sich wenig verändert, während es bei Gegenwart von Wasser unter gleicher Behandlung sich durch und durch geschwärzt hatte. Es schied sich eine schwarze, feste und glänzende Substanz aus dem Holze ab, und obwohl das Wasser durchsichtig und fast farblos war, reagirte es doch sauer von Essigsäure und entwickelte sich beim Oeffnen der Röhre viel Gas. Bei hoher Temperatur wird also die Verkohlung des Holzes durch die Gegenwart von Wasser begünstigt, während zu gleicher Zeit andere Versuche zeigen, dass die Wirkung des Wassers verstärkt wird durch die Wärme.

Nach diesem Verfahren gelang es dem Verf. auch künstliche vollkommene Pseudomorphosen*) und andere interessante chemische Zersetzungen hervorzubringen, indem er verschiedene natürliche Krystalle mit den geeigneten Lösungen mehrere Monate auf 150° erhitzte. Viele sehr schöne und interessante Pseudomorphosen können auch bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, z. B. kohlensaures Kupfer-, Zink-, Bleioxyd in der Form von kohlensaurem Kalk; schwefelsaurer Baryt in der Form des Gypses und des kohlensauren Baryts; kohlensaurer Kalk in der Form des Gypses.

Unter anderen Umständen bilden sich Pseudomorphosen bei erhöhter Temperatur, und dann sind die Zersetzungen öfters vollkommen entgegengesetzt den bei niederer Temperatur erfolgenden. So entsteht z. B. bei 100—150° kohlensaures Eisen oder kohlensaure Magnesia in der Form von kohlensaurem Baryt oder Flusspath; kohlensaurer Baryt und Strontian in der Form ihrer Sulfate, und kieselsaurer Kalk in der Form von kohlensaurem Kalk.

*) Vergl. die frühere Notiz dies. Journ. LXXXIII, 126.

5) Ein neues Bleisalz.

Wenn man auf dieselbe Art, wie das bekannte salpetrigsaure Kobaltoxyd-Kali bereitet wird, eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit Kali übersättigt und in dieselbe einen Gasstrom leitet, der aus Stickoxyd und Luft besteht, so bildet sich nach S. D. Hayes (Sillim. Am. Journ. (2.) XXXI. No. 92. p. 226) ein dem Kobaltsalz entsprechendes Bleisalz, wenn die Behandlung mit dem Gasstrom nicht zu lange dauerte. Das Bleisalz findet sich in der gelben Flüssigkeit gelöst und scheidet sich beim Verdampfen gleichzeitig mit Salpeter aus. Es bildet breite gelbe Prismen, die sich leicht umkrystallisiren lassen und folgende Zusammensetzung haben:

					Berechnet.
$\dot{P}b$	42,81	43,08	42,59	43,22	42,98
$\dot{K}$	17,90	17,77	18,31	—	18,10
N_2	10,63	—	10,35	—	10,78
$\dot{H}$	3,49	3,43	3,73	—	3,47
O_8	—	—	—	—	24,67

Gegen die gewöhnlichen Reagentien verhält es sich wie salpetersaures Bleioxyd, aber Kobaltsalze fällen aus seiner Lösung das gelbe Kobaltsalz.

Der Verf. wagt nicht, eine rationelle Formel des Salzes zu geben, obwohl er glaubt, dass in ihm nicht NO_4 enthalten sei.

---

6) Bestimmung des Stickstoffs.

Die von Walcker vorgeschlagene Modification in der Bestimmung des Stickstoffs (s. dies. Journ. LXXXIII, 373) hält Carey Lea für so durchaus werthlos (Sill. Am. Journ. (2.) XXXI. No. 92. p. 189), dass sie nicht einmal der approximativen Bestimmung des Stickstoffs in Düngern und dergleichen genügt. Denn da das Zinkoxyd in Ammoniaksalzen, welche sich bei dem Process nothwendig bilden müssen, mehr oder weniger löslich ist, so könne man aus dem Niederschlag nicht den wahren Gehalt des Stickstoffs finden. Versuche, welche den Unwerth beweisen sollen, hat der Verf. nicht weiter angestellt.

XVII.
Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.

Von

Dr. C. Claus.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg. t. IV.*)

(Fortsetzung von Bd. LXXX, p. 282—317 dies. Journ.)

A. Ueber die ammoniakhaltigen Ruthenbasen.

In meiner Abhandlung über die Ruthenhypersäure hatte ich versprochen, in nächster Zeit meine Untersuchungen über die neu aufgefundene ammoniakhaltige Ruthenbase weiter auszudehnen. Erst nach Verlauf von zwei Jahren, nachdem ich vergebens auf die von Genth und Gibbs versprochene Osmiumbase gewartet habe, theile ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen über diese merkwürdig starke Base mit.

Je mehr ich mich mit derartigen Körpern beschäftigte, um so eindringlicher wurde mir die Ueberzeugung, dass sie nicht dem Ammoniaktypus zugezählt werden können, sondern dem Wassertypus angehören, dass sie copulirte Ammoniakverbindungen sind, in welchen das Metall seine gewöhnliche Rolle des Radicals einer Base spielt, von dem die Sättigungscapacität derselben bedingt wird, während das Ammoniak, die Copula, auf jene Sättigungscapacität keinen Einfluss ausübt, und nur in so fern thätig ist, dass es das unlösliche Metalloxyd zu einer löslichen und zugleich sehr kräftigen Base macht. Diese Anschauungsweise ist scheinbar im Widerspruch mit den neuesten Ansichten in unserer Wissenschaft, und daher denn auch von nur wenigen Chemikern adoptirt worden. Aber diese wenigen Chemiker sind gerade die, welche durch Selbstanschauung diese Körper genauer studirt haben; ihnen ist es wie mir ergangen: die augenscheinlichen Thatsachen haben die Analogie dieser Körper mit dem Ammoniak zurückgewiesen

und unabweisbar auf die Analogie mit den Metalloxyden hingedeutet. Sie fügen sich nicht in den theoretisch für sie bestimmten Ammoniaktypus. Weder Reiset noch Fremy, noch weniger Genth und Gibbs, welche in neuester Zeit die grösste Anzahl dieser Körper darstellten, haben sich entschliessen können, sie dem Ammoniaktypus zuzuzählen: nur Gerhardt, welcher in dieser Beziehung auch eine grosse Autorität durch Selbstanschauung dieser Körper geworden war, hat sie entschieden dem Ammoniaktypus beigezählt. Aber er ist der Begründer der neuen Typentheorie, und als solchem war es ihm nicht zuzumuthen, anders zu verfahren. Zugleich haben die schönen Arbeiten von Hofmann, obgleich diese sich in einer ganz anderen Region bewegen, auf die Anschauungsweise der Chemiker in Beziehung der chemischen Constitution dieser Körper influirt und es so weit gebracht, dass, als neue Thatsachen von Basen mit 3, 5 und 6 Aeq. Ammoniak in einem Moleküle Base vorlagen, man mit wahrer chinesischer Willkühr sie Ammoniak zu sein zwang. Doch ich begebe mich der weiteren Polemik über diesen Gegenstand, da ich doch in der Minorität bleibe, und erwarte die Entscheidung von der Macht der Thatsachen, welche die Zukunft darbieten wird. Es ist aber nothwendig, dass ich meiner Anschauungsweise in Sprache und Formeln den bestimmten Ausdruck gebe. Daher werde ich die Radicale dieser Basen *Ammiake* nennen, um sie von Ammoniaken und Amminen zu unterscheiden; die Verbindung des Ammoniaks mit einem Metall zu einem zusammengesetzten Radicale eine Copula, um diese von dem für die Paarung in der organischen Chemie eingebürgerten Ausdrucke zu sondern. Z. B. die Radicale, welche den Ruthenbasen zu Grunde liegen, werde ich *Ruthenmonammiak* und *Ruthenbiammiak* nennen und mit $NH_3\frown Ru$ und $2NH_3\frown Ru$ bezeichnen; die Basen selbst: Ruthenmonammiakoxydul = $NH_3\frown Ru, O$ und Ruthenbiammiakoxydul = $2NH_3\frown Ru, O$; die Chlorverbindung Ruthenbiammiakchlorür = $2NH_3\frown Ru, Cl$; Rhodiumpentammiak - Sesquioxydul = $5NH_3\frown Rh_2, O_3$ etc.

Wie ich schon in meiner früheren Abhandlung angeführt habe, eignet sich nur das Ammoniumruthenchlorid = $NH_4Cl, RuCl_2$ zur Darstellung der Ruthenbase, und die Hauptschwierigkeit lag bisher in der Gewinnung dieses Salzes; diese Schwierigkeit fällt gegenwärtig weg, da es mir vor kurzem gelungen ist, eine Darstellungsmethode aufzufinden, mittelst der man gleich anfangs beim Aufschliessen des ruthenhaltigen Osmium-Iridiums ohne viel Mühe und Zeitverlust stets sicher das Salz gewinnen kann. Die Darstellungsweise soll die zweite Abtheilung dieses Artikels bilden.

Ruthenbiammiakchlorür = $2NH_3Ru, Cl + 3HO$.

Dieses Salz ist die Hauptverbindung der Ruthenbase, aus der alle übrigen gewonnen werden können; sie ist schon früher von mir beschrieben und analysirt worden. Man erhält sie sehr leicht aus jenem rothen Ruthensalze auf folgende Weise: 16 Grm. dieses Salzes werden in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser gelöst, $\frac{1}{2}$ Liter officineller Aetzammoniakflüssigkeit und 16 Grm. kohlensaures Ammoniak hinzugethan und in einem Setzkolben eine Stunde hindurch oder länger beim Kochen erhitzt, bis die anfangs tief dunkelkirschrothe Lösung eine hellgelbe Goldfarbe angenommen hat. Dann wird sie in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die trockne krystallinische Salzmasse wird fein zerrieben, mit 16 Grm. Wasser übergossen und einige Zeit stehen gelassen, wobei vorzugsweise Salmiak gelöst wird. Das Ganze bringt man auf ein Filtrum und wäscht mit schwachem Weingeist aus, bis aller freie Salmiak entfernt ist. Nach dem Trocknen reinigt man das Salz durch Umkrystallisiren. Man löst das Ganze in 60 Grm. Wasser unter Hinzufügen eines kleinen Stücks kohlensauren Ammoniaks unter Kochen, und filtrirt schnell die kochendheisse Lösung. Nach dem Erkalten schiesst das Salz in sehr schönen Krystallen an; es ist nun vollkommen rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Abdampfen noch den Rest des gelösten Salzes im reinen Zustande.

Das Salz bildet durchsichtige schief rhombische flache Prismen von goldgelber, dem Platinsalmiak ähnlicher Farbe, welche in grösseren Krystallen einen Stich ins Orangefar-

bene haben; sie geben zerrieben ein sehr hellgelbes Pulver; sie sind geruchlos und haben einen bittersalzigen Geschmack wie Chlorkalium, nicht aber den scharfsalzigen des Chlorammoniums; sie sind nicht ganz leichtlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in siedendem Wasser und krystallisiren sehr leicht und rasch aus der Lösung. Alkohol löst das Salz nicht, schwacher Weingeist nur sehr wenig. Das Salz enthält 3 Aeq. Wasser, verliert dieses aber nicht, selbst beim Erhitzen bis zu 120° C. Erst beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser, wobei aber zugleich Zersetzung, Entwickelung von Ammoniak und Chlorammonium eintritt, während endlich sehr schöner, fast silberweisser, leichter poröser Ruthenschwamm, dessen Volumen das des angewendeten Salzes um ein Vielfaches übertrifft, zurückbleibt. Die Lösung dieses Salzes hat grosse Neigung, mit den Lösungen anderer Metallsalze schwerlösliche Doppelverbindungen zu bilden und daher in ihnen Niederschläge zu erzeugen, nicht allein mit den Chloriden, sondern auch Sauerstoffsalzen der schweren Metalle; so z. B. wird Platinchloridlösung sogleich gefällt, ferner Quecksilberchloridlösung, Kupferoxydlösungen etc. Es liesse sich eine grosse Anzahl solcher Doppelsalze darstellen, aber der Mangel an gehöriger Menge dieses seltenen und kostspieligen Salzes lässt ein weiteres Verfolgen dieses Gegenstandes nicht zu. Aetzkalilösung entwickelt aus diesem Salze bei gewöhnlicher Temperatur und beim schwachen Erhitzen kein Ammoniak, sogleich aber entsteht der Geruch nach diesem, wenn die Salzlösung mit Schwefelleberlösung gemischt wird. Auf diese Weise lässt sich das Ammoniak aus diesen Verbindungen auf nassem Wege am leichtesten und schnellsten für analytische Zwecke gewinnen. Mischt man die Lösung dieses Salzes mit frisch dargestelltem noch feuchten Silberoxyde, so entsteht Chlorsilber, und die Sauerstoffverbindung des Radicals geht als Base in Lösung; diese Lösung hat die meisten Eigenschaften mit Kali gemeinsam, nicht die des Ammoniaks.

Bei der Bildung dieses Salzes aus dem Ammonium-Rutheniumchloride muss durch den Einfluss des Ammoniaks ohne Zweifel eine Reduction des Ruthenchlorids zu Ruthenchlorür gleichzeitig mit der Verbindung mit Ammoniak

stattgefunden haben, denn das Ruthenbasechlorür entspricht den Oxydulsalzen.

Die Analyse des Salzes wurde nach dem von mir schon oft angegebenen Verfahren bewerkstelligt.

1,000 Grm.*) Salz gaben 0,3575 Grm. Ru, 0,24 Grm. Cl und 0,2225 Ammoniak.

1,000 Grm. Salz gaben 0,356 Grm. Ru, 0,24 Grm. Cl und 0,2205 Ammoniak.

Die Formel $2NH_3\widehat{Ru}, Cl + 3HO$ erfordert:

	in 100 Th. berechnet.	nach einer Anal. im Jahr 1861.	im Jahr 1859.
Ru	35,01	35,75	35,60
Cl	23,91	24.00	24,00
2 Ammoniak	22,90	22,22	22,08
3 Wasser	18,18	18,03	18,32
	100,00	100,00	100,00

Ruthenbiammiak-Chlorür-Platinchlorid = $2NH_3\widehat{Ru}, Cl + PtCl_2$.

Diese Verbindung fällt sogleich aus der Chlorverbindung der Ruthenbase heraus, wenn man zu der Lösung Platinchlorid giesst. Der Niederschlag sieht ganz so wie Kaliumplatinchlorid aus, ist sehr schwerlöslich und verhält sich auch im Allgemeinen wie dieses, nur ist die Form verschieden; es erscheint nämlich, unter das Mikroskop gebracht, in Form von Nadeln, also prismatisch, während das Kaliumplatinchlorid oktaëdrisch ist.

Bei der Analyse wurde nur das Chlor und das Metall bestimmt, die Trennung des Platins von Ruthen geschah durch Digestion des Metallgemenges, anfänglich mit sehr verdünntem Königswasser bei gewöhnlicher Temperatur, dann mit stärkerem Königswasser beim Erhitzen. Man würde im Irrthume sein zu glauben, dass durch schwaches Königswasser, selbst bei sehr langanhaltender Digestion, alles Platin entzogen werde; selbst starkes Königswasser zieht bei gewöhnlicher Temperatur nicht alles Platin aus, ja, selbst beim Kochen, wo sich auch etwas Ruthen löst (durch Katalyse), bleiben noch Spuren Platins beim Ruthen.

---

*) Es wurde zur Analyse nicht immer 1 Grm. Salz angewendet; ich habe der Anschaulichkeit wegen die genommenen Quantitäten nach den Resultaten auf 1 Grm. berechnet.

Daher sind diese Trennungen nie ganz genau, aber die Resultate der Analysen in ihren Zahlen sind befriedigend, weil die geringe Menge Ruthen, welche in Lösung geht, und die des ungelösten Platins sich gegenseitig compensirt.

Analyse: 1,014 Grm. des Salzes gaben 0,178 Grm. Ruthen, 0,345 Grm. Platin und 0,368 Grm. Cl.

Die Formel $2N\widehat{H_3}Ru, Cl + PtCl_2$ fand in 100 Th.:

nach Rechnung.		gefunden.	
Pt	33,85	Pt	34,03
Ru	17,87	Ru	17,55
3Cl	36,60	Cl	36,30
$2NH_3$	11,68		
	100,00		

Sauerstoffsalze der Base.

Sie lassen sich im Kleinen durch sehr nette Operationen gewinnen, welche gewissermaassen indirecte Analysen sind und zur Controle der directen dienen können. Man würde sie nicht zu analysiren brauchen, ihre Zusammensetzung ergiebt sich von selbst aus dem Resultate des vollkommen reinen und glatten Zersetzungsactes, wenn nicht die Bestimmung des Wassergehaltes, der nicht immer durch blosses Erhitzen festgestellt werden kann, eine directe Analyse nothwendig machen würde. Diese Darstellungsweise ist die durch Doppelzersetzung des Ruthenbiammiakchlorürs durch die Silbersalze der respectiven Säuren. Hat man von jedem der auf einander einzuwirkenden Salze Antheile, welche ihrem Atomgewichte entsprechen, genau abgewogen und sie dann mit Wasser einige Zeit schwach erhitzt, so bildet sich vollkommen reines Chlorsilber, und das Sauerstoffsalz der Base geht in Lösung. Diese Lösung zeigt dann mit Silberlösung keine Spur von Chlor, und mit Salzsäure keine Beimengung von Silbersalz an. Selten aber gelingt der Versuch so vollkommen, aber doch immer gut genug, so dass durch ein paar Tropfen einer verdünnten Silberlösung oder Salzsäurelösung das Salz von der einen oder anderen Seite von geringen Beimengungen unzersetzter Salze befreit werden kann. Diese Salze ähneln an Farbe und Form dem Chlorür, sind alle wie die Kalisalze in Wasser lich, grösstentheils unlöslich in Alkohol.

Schwefelsaures Ruthenbiammiakoxydul
$= 2NH_3RuO, SO_3 + 4HO.$

Es krystallisirt in schön goldgelben, grossen rhombischen Tafeln; sie sind vollkommen durchsichtig, verlieren aber an der Luft einen Antheil Wasser und werden undurchsichtig, porcellanartig und sind dann besonders schön, hellgoldgelb von Farbe mit metallischem Glanze, ähnlich den glänzenden Krystallen sehr reiner Chrysophansäure; sie sind ziemlich leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

In der Analyse war nur das Metall und die Schwefelsäure zu bestimmen, da der Ammoniakgehalt aus dem angewendeten Salze bekannt war, ja auch alle übrigen Bestandtheile konnten in keinem anderen Verhältnisse als in dem ihrer Componenten verhanden sein.

1,012 Grm. des Salzes gaben 0,306 Grm. Ru, 0,234 SO_3.
1,040 „ „ „ „ 0,320 „ „ 0,246 „

Die Formel $2NH_3RuO, SO_3 + 4HO$ erfordert in 100 Th.:

	nach Rechnung.	Gefunden.	Gefunden.
Ru	30,59	30,23	30,77
O	4,70		
$2NH_3$	20		
SO_3	23,53	23,12	23,65
4HO	21,18		
	100,00		

Das Salz wurde erhalten durch Erhitzen eines Aequivalents schwefelsauren Silberoxyds mit der Lösung eines Aequivalents von Ruthenbiammiakchlorür, Absondern des gebildeten Chlorsilbers und Abdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über SO_3.

Salpetersaures Ruthenbiammiakoxydul
$= 2NH_3RuO, NO_5 + 2HO.$

Ein Aequivalent der Chlorverbindung der Base wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung eines Aequivalentes salpetersauren Silberoxyds erwärmt, dann von dem gebildeten reinen Chlorsilber getrennt und im Vacuo über SO_3 getrocknet.

Das Salz erscheint in kleinen schwefelgelben rhombischen Prismen von starkem Glanze; es ist leicht löslich in

heissem Wasser, etwas schwerlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Weingeist; es hat einen kühlend salzigen salpeterähnlichen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich hierauf unter Verglimmen, Funkensprühen, schwachem Verpuffen und Herumschleudern des Ruthens.

Die Analyse des Salzes wurde auf eine eigenthümliche Weise bewerkstelligt, daher ich das Verfahren mittheile. Die Lösung des abgewogenen Salzes wurde in einem Kölbchen, welches vermittelst Röhrenverbindung mit mehreren kleinen Recipienten comunicirte, mit Baryumsulphhydrat (aus reinem Aetzbaryt und HS frisch dargestellt), eine Stunde lang in lebhaftem Sieden erhalten, bis die Base vollkommen zersetzt und alles Ammoniak in die mit sehr verdünnter Salzsäure gefüllten Recipienten übergegangen war. Dabei hatte sich alles Ruthen als schwarzes Sulphuret ausgeschieden, und die Salpetersäure an Baryt gebunden blieb in der Lösung. Diese wurde aufs Filtrum gegeben und das zurückgebliebene Ruthensulphuret gut ausgewaschen. Durch die durchgeseihte Flüssigkeit wurde längere Zeit Kohlensäure hindurchgeleitet, bis alles überschüssige Sulphhydrat zersetzt war, dann erhitzte man, filtrirte abermals und fällte den Baryt des Filtrats mit Schwefelsäure. Die Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts auf salpetersauren Baryt berechnet, gab die Menge der an die Base gebundenen Salpetersäure an. Das gewonnene Schwefelruthen (es konnte etwas kohlensauren Baryt enthalten) wurde so lange mit verdünnter Salzsäure gewaschen, bis in dem Waschwasser kein Baryt mehr nachzuweisen war, dann getrocknet und mittelst NO_5 in schwefelsaures Ruthenoxyd umgewandelt, welches geglüht wasserleeres Ruthenoxyd zurückliess, dessen Gewicht bestimmt wurde; oder man reducirte dieses Oxyd und bestimmte das Gewicht des Metalls. Ich hatte hier Gelegenheit, das wasserleere Ruthenoxyd von einer anderen Modification als das von Fremy dargestellte braune Oxyd in Krystallen, ein Oxyd, das ich bereits vor 14 Jahren dargestellt und analysirt hatte, nochmals zu untersuchen. Es ist porös metallisch, von grauer ins Bläuliche spielender Farbe und enthält stets 23,5 p.C. Sauerstoff. Es ist mühsamer, aus dem Schwefelruthen direct

das Ruthen zu bestimmen, weil es beim Erhitzen schwach verpufft. Das Ammoniak in den Recipienten bestimmt man auf die gewöhnliche Weise mit Hülfe von Platinchlorid. Diese Analysirmethode giebt bei gehöriger Umsicht recht befriedigende Resultate; sie kann als eine allgemeine bei Analysen salpetersaurer Salze der schweren Metalloxyde mit Sicherheit angewendet werden.

I. 1 Grm. Salz gab 0,314 Grm. Ru; 2,686 $NH_4Cl, PtCl_2$ = 0,205 Grm. NH_3 und 0,715 Grm. BaO, SO_3 = 0,3309 Grm. NO_5.

II. 1 Grm. Salz gab 0,318 Grm. Ru; 0,710 Grm. BaO, SO_3 = 0,329 Grm. NO_5.

Die Formel $2\widehat{NH_3}RuO, NO_5 + 2HO$ fordert in 100 Th.:

nach Rechnung.		nach Versuch	I.	II.
Ru	31,32	Ru	31,40	31,80
O	4,82	O	—	
$2NH_3$	20,48	$2NH_3$	20,50	
NO_5	32,53	NO_5	33,04	32,90
2HO	10,85	HO	—	
	100,00			

Kohlensaures Ruthenbiammiakoxydul
$= 2\widehat{NH_3}RuO, CO_2 + 5HO$.

Man erhitzt die Chlorverbindung der Ruthenbase in Lösung so lange mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd, bis eine abfiltrirte Probe mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft, einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd giebt, welcher sich ohne die geringste Trübung in Salpetersäure löst. Man filtrirt die Lösung, und nachdem man einige Zeit Kohlensäuregas hat hindurchgehen lassen, überlässt man die noch stark alkalisch reagirende Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung.

Das Salz bildet hellgelbe rhombische Prismen von alkalisch zusammenziehendem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Es ist leichtlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, es ist luftbeständig und zerfliesst nicht; es braust mit Säuren stark auf.

Bei der Analyse wurde die Kohlensäure im Apparate von Fresenius durch Verlust bestimmt, indem die CO_2 durch Salzsäure ausgetrieben wurde. Dadurch ging das

kohlensaure Salz wieder in die ursprüngliche Chlorverbindung der Base über, aus der mit Vernachlässigung des Ammoniaks das Metall bestimmt wurde.

I. 1 Grm. Salz gab 0,128 CO_2 und 0,320 Grm. Ru.

II. 0,868 Grm. Salz gab 0,116 CO_2 u. 0,280 Grm. Ru.

Die Formel $2NH_3\widehat{}RuO, CO_2 + 5HO$ fordert in 100 Th.:

nach Rechnung.		nach Versuch I.		II.
Ru	32,30	Ru	32,00	32,28
O	4,97	O	—	
CO_2	13,66	CO_2	12,80	13,36
$2NH_3$	21,12	$2NH_3$	—	
5HO	27,95	5HO	—	
	100,00			

Die freie Base.

Ruthenbiammiakoxydul = $2NH_3\widehat{}RuO$.

Behandelt man, wie gesagt, die Lösung des Ruthenbiammiakchlorür mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man die freie Base in Lösung. Man muss das Silberoxyd nach und nach zur warmen Lösung hinzufügen, tüchtig umschütteln und einen Ueberschuss an Silberoxyd anwenden, bis alles Chlor der Lösung entfernt ist und bis eine Probe derselben mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft, braunes Silberoxyd herausfällt, das sich ohne Trübung in Salpetersäure auflöst. Diese Base kann nicht in fester Form erhalten werden, weil sie unter Verlust der Hälfte ihres Ammoniakgehaltes in eine andere nicht minder starke Base von gleichen Aequivalenten Metall, Sauerstoff und Ammoniak übergeht. Man kann daher die Eigenschaften dieser Biammiakbase nur in ihrer Lösung untersuchen, welche sich übrigens ganz so wie eine Kalilösung verhält. Sie ist gelb von Farbe, wie ihre Salze, hat eine stark alkalische Reaction und schmeckt selbst in diesem verdünnten Zustande stark ätzend und etwas zusammenziehend. Man muss beim Schmecken sehr vorsichtig sein, weil selbst die verdünnte Lösung beim öfteren Probiren eine lange andauernde, sehr schmerzhafte Zungenkrankheit nach sich zieht, was andeutet, dass das Ruthen vielleicht in Zukunft ein kräftiges Arzneimittel werden könnte. Der Geruch der Lösung ist ebenfalls dem der Kalilösung ähnlich und sie

schäumt wie diese beim Schütteln. Sie zieht sehr begierig Kohlensäure aus der Luft an, ohne dabei ihre alkalische Reaction zu verlieren; sie treibt nicht allein das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, sondern auch die stärksten Basen, und namentlich die, welche das Kali auszutreiben vermag. Daher werden alle Metalloxyde von ihr aus ihren Lösungen gefällt und in einem Ueberschuss der Base gelöst, wenn sie in Kali löslich sind, wie z. B. Thonerde. Die in Ammoniak löslichen Metalloxyde, wie Kupferoxyd und Silberoxyd, löst sie nicht. Das von der Base gefällte Kupferoxyd wird bei Zusatz von Traubenzucker gelöst und giebt beim Erwärmen und bei längerem Stehen ohne Erwärmung die Trommer'sche Probe-Reduction des Kupferoxydes. Man erkennt an dem ganzen Verhalten der Base ihre grosse Aehnlichkeit mit dem Kali und den gänzlichen Mangel irgend einer Analogie mit dem Ammoniak, was ein bedeutender Grund mehr ist, von meiner Seite bei der von mir aufgestellten Ansicht über die Zusammensetzung solcher ammoniakalischer Metallbasen zu verharren.

Das *Ruthenmonammiakoxydul* $= \widehat{NH_3Ru}O + 5HO$ erhält man aus der Lösung der eben beschriebenen Base durch Abdampfen im Vacuo über SO_3 bis zur Trockne. Diese Base erscheint als dunkelgelbe, ins Braune spielende poröse schwammige, sehr leichte voluminöse trockene Masse (durch Ammoniakverlust porös geworden), welche aus kleinen schuppigen Krystallen besteht. Sie ist ungemein hygroskopisch und zerfliesst sogleich beim Herausnehmen aus der Glocke der Luftpumpe zu einer braunen dickflüssigen Masse, welche nicht nach Ammoniak, sondern nach einer concentrirten Aetzkalilösung riecht. Im Uebrigen verhält sie sich wie das beschriebene Biammiakoxydul. Eine Spur davon auf die Zunge gebracht, bewirkt einen heftigeren Reiz als ein Stück Aetzkali, und die unmittelbare Folge davon ist eine unausbleibliche und sehr schmerzhafte langandauernde Zungenkrankheit, welche in ihrem Höhenpunkte dem Essen und Trinken hinderlich ist. Höllenstein scheint das einzige Mittel zu sein, das freilich sehr langsam die Heilung bewirkt. Durch Sättigen der Base mit Säuren lassen sich

ihre Salze darstellen, welche den Biammiaksalzen ähnlich, nur dunkler von Farbe sind. Ich habe nur einige wenige dieser Salze in sehr kleiner Menge dargestellt, welche nicht hinreichte, sie genauer zu studiren und sie der Analyse zu unterwerfen; aber die Zusammensetzung derselben ergiebt sich aus der Analyse der Base von selbst. Es war mir endlich das Material, die dargestellte Chlorverbindung, ausgegangen.

Da die Base ungemein hygroskopisch ist, so musste sie unter besonderen Vorsichtsmaassregeln zur Analyse abgewogen werden, nämlich ein Antheil davon in ein Platinschiffchen gethan, dann in ein verschliessbares Probirröhrchen gesteckt, wurde im Vacuo gut ausgetrocknet und beim Herausnehmen rasch verkorkt und nun abgewogen. Die Analyse erfolgte in einer Röhre von ähnlicher Construction wie die, welche ich zur Analyse des Ruthenoxydhydrats in Anwendung gebracht hatte*), mittelst Wasserstoffgas. Die Zersetzung ging anfangs ruhig von statten, aber gegen das Ende der Operation erfolgte unter Erglühen das Herumschleudern des reducirten Ruthens. Der Apparat schützte vor Verlust.

I. 0,877 Grm. Base gaben 0,373 Ru und 1,601 Grm. $NH_4Cl, PtCl_2$ = 0,1219 Grm. NH_3.

II. 0,603 Grm. Base gaben 0,258 Ru und 1,116 Grm. $NH_4Cl, PtCl_2$ = 0,088 Grm. NH_3.

In 100 Th.:

nach Rechnung.		nach Versuch I.		II.
Ru	42,62	Ru	42,53	42,78
O	6,56	O	—	
NH_3	13,94	NH_3	13,90	14,42
5HO	36,88	5HO	—	
	100,00			

Dieses Hydrat der Base ist in Beziehung des Wassergehaltes, wie man sieht, dem krystallisirten Kalihydrate KO, HO + 4HO ähnlich zusammengesetzt; man sieht ferner, dass die Salze beider Basen des Ruthens den Salzen der

*) Die Beschreibung der Röhre findet sich in meinen neuen Beiträgen in dies. Journ. LXXIX, 33.

beiden von Reiset entdeckten, ammoniakhaltigen Platinbasen entsprechen, dass sie mit Ammoniak copulirte Ruthenoxydulsalze sind. Der Nachweis dieser Oxydulverbindungen ist für die Lehre über das Ruthen von einiger Wichtigkeit, weil er die Existenz eines Ruthenoxyduls beweist, zudem auch die Möglichkeit von anderen Verbindungen, welche dem Oxydul entsprechen, namentlich des Chlorürs, Cyanürs etc. Von diesen eben angeführten Verbindungen sind alle bereits von mir dargestellt worden und die Existenz der einen ist eine Stütze für die Annahme der anderen. Von den Platinmetallen, deren Oxydule, Chlorüre und Cyanüre bereits bekannt sind, haben wir auch die den Oxydulen entsprechenden Ammiakbasen, wie vom Platin und Palladium. Von dem Iridium kennen wir aber das Chlorür noch nicht, ebensowenig das Cyanür, denn was uns Berzelius für Iridiumchlorür mitgetheilt hat, ist entschieden nicht dieses, sondern Sesquichlorür gewesen; dessen ungeachtet besitzen wir von Skoblikow dargestellte Iridiumoxydulammiakbasen; dazu kommen noch die schon vor längerer Zeit von mir dargestellten schwefligsauren complicirten Iridiumoxydulsalze, welche die Möglichkeit von Chlorür und Cyanür des Iridiums vermuthen lassen. Aber die erst später erkannte Isomorphie des Iridiums mit dem Rhodium, von dem ebenfalls weder ein Cyanür, noch Chlorür, auch keine ammoniakhaltigen Oxydulbasen bekannt sind, und welche ungeachtet aller Mühe mir darzustellen nicht gelungen ist, macht mir die Existenz jener Iridiumoxydulsalze zweifelhaft und mich misstrauisch gegen die Resultate meiner damaligen Analysen. Daher werde ich meine frühere Arbeit über die schwefligsauren Iridiumoxyduldoppelsalze von neuem wieder aufnehmen und sie zugleich mit Skoblikow's Basen controliren, was in meiner nächsten Arbeit, welche ich bereits begonnnen habe, zur Entscheidung kommen wird. Und so werde ich mich denn bald dem Ende meiner langjährigen Untersuchungen nähern. Die Arbeit über Ruthenium und Rhodium habe ich bereits geschlossen, über das Iridium ist bereits mehreres aufgeklärt worden, es fehlen nur noch die eben erwähnten Verbindungen und einige andere als Vergleichungsmomente mit dem

Rhodium und die ganze Reihe der von Berzelius angeführten Osmiumverbindungen, welche die schwierigste Aufgabe der ganzen Arbeit ist. Als Schlussstein des Ganzen möchte ich noch die gepaarten Verbindungen, wenigstens eines der Platinmetalle mit den Alkoholradicalen, darstellen, wozu sich wahrscheinlich das Osmium am besten eignen wird. Wenn auf diese Weise das Studium der Platinmetalle zu einem einigermaassen präliminären Abschlusse gekommen sein wird, werden wir ohne Zweifel ein sehr reiches Material zur Zusammenstellung einer Monographie besitzen, welche, nach Absonderung aller unbrauchbaren Schlacken, ein abgerundetes Ganze bilden wird, das in seinen einzelnen Theilen nicht minder ausführlich bearbeitet sein wird, als die Lehre der ältesten aller Metalle, des Goldes und Silbers, wohl werth die Zeit so vieler Chemiker in Anspruch genommen und in letzter Zeit drei französischen Chemikern vier und mir fast achtzehn Jahre unausgesetzter Arbeit gekostet zu haben.

B. Ueber die Darstellung des rothen Ruthensalzes $= NH_4Cl, RuCl_2$, und über die verschiedenen Methoden des Aufschliessens des Osmium-Iridiums.

Die Darstellung dieses Salzes lehnt sich unmittelbar an das Aufschliessungsverfahren des Osmium-Iridiums an, des einzigen Platinerzes, aus welchem man das seltene Ruthenium gewinnen kann. Ueber diese Aufschliessungsmethoden besitzen wir sehr viele Angaben, aber keine gehörige Motivirung über die Vorzüge, welche die eine vor der anderen verdienen könnte. Noch vor Kurzen haben uns Sainte-Claire Deville und Debray mit einem neuen Verfahren der Art beschenkt. Es wäre nun wohl an der Zeit und zwar im Interesse solcher Chemiker, welche in Zukunft sich mit diesem Gegenstande beschäftigen wollen, einen kritischen Blick auf diese verschiedenen Methoden zu werfen, um zu entscheiden, welche unter ihnen die zweckmässigste sei. Offenbar musste die empfehlenswertheste die Methode sein, welche mit dem geringsten Aufwande an Zeit und Kosten die grösste Ausbeute an reinen Metallen oder einigen ihrer wichtigsten Verbindungen liefern würde. Das an und für

sich schon bedeutend complicirte Verfahren, die löslich gemachten Metalle des Erzes von einander zu trennen, macht es wünschenswerth, dass beim anfänglichen Aufschliessen mindestens kein complicirtes Verfahren eingehalten und dadurch Zeit und Arbeit erspart würden. Schon in meinen Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle von 1854 habe ich diesen Rücksichten Rechnung getragen, wenn gleich ich mich damals nicht darüber ausgesprochen habe. Jetzt aber, da durch die ausgezeichneten Arbeiten von Sainte-Claire Deville und Debray eine neue, scheinbar ausgezeichnete Methode zum Aufschliessen jener Erze bei den Chemikern Anklang finden könnte, jetzt halte ich es für meine Pflicht, auf einige Uebelstände jener Methode aufmerksam zu machen, zugleich aber auch auf einige Irrthümer, welche sich in die in anderweitiger Beziehung vortreffliche Abhandlung der französischen Chemiker*) eingeschlichen haben. Meine Absicht ist dabei durchaus keine unfreundliche, ich will nur bezwecken, dass nicht durch die wohlverdiente Autorität Sainte-Claire Deville's Irrthümliches auf jahrelang sich in die Wissenschaft einbürgere, und nicht bereits bewährte Thatsachen anderer Chemiker, welche nicht so glücklich sind wie er, in der Wissenschaft klangvolle Namen zu haben, in den Hintergrund gedrängt und der Vergessenheit übergeben werden. Doch diesen Gegenstand werde ich Gelegenheit haben später zu besprechen und gehe daher zu meinem Hauptthema über.

Die älteste Aufschliessungsmethode des Osmium-Iridiums, die Schmelzung desselben mit Salpeter rührt von Vauquelin her; sie ist mit gutem Erfolge von Berzelius benutzt worden. Einer anderen Methode, des Schmelzens mit Aetzkali, hat sich Wollaston bedient, sie ist aber minder zweckmässig als die erste, aber beide Methoden vereint, nämlich das Erz mit Aetzkali und Salpeter zugleich, im Verhältniss von einem Theile des ersteren mit zwei Theilen des anderen gegen ein Theil Erz, haben mir stets die besten Dienste

---

*) *Du platine et des métaux qui l'accompagnent, par MM. Sainte-Claire Deville et Debray. Ann. de chim. et de phys., Troisième série, tome LVI, p. 386. 1859.*

geleistet, und ich habe zureichenden Grund wie die Folge lehren wird, sie für die beste, welche bisher zur Anwendung gekommen, zu empfehlen, wenn gleich die von Herrn Fritzsche an Stelle des Salpeters chlorsaures Kali anzuwenden, unter Umständen ihre Vorzüge haben mag*). Die Methode von Persoz, das Schmelzen des Erzes mit Schwefel und Natron ist wohl die am wenigsten zu empfehlende, weil diese Agentien das Erz nur wenig stark angreifen und die Umwandlung der Metalle in Sulphide ihre Trennung von einander sehr complicirt macht und bedeutend erschwert. Die Methode von Wöhler, darin bestehend, das feingepulverte Erz mit Kochsalz zu mischen und in Röhren beim angehenden Glühen mit feuchtem Chlorgas zu behandeln, würde die ausgezeichnetste sein, wenn nicht das vorher zu unternehmende Pulvern des Erzes eine penible, zeitraubende Arbeit wäre. Für pulverförmige Rückstände, besonders wenn es sich um die Gewinnung des Rhodiums handelt, ist sie unstreitig die beste und empfehlenswertheste Methode. Endlich haben die französischen Chemiker, die Verfasser der neuesten Arbeit über die Platinmetalle, das Osmium-Iridium mit Baryumhyperoxyd und salpetersaurem Baryt aufgeschlossen. Alle diese Methoden, mit Ausnahme der Wöhler'schen, gründen sich auf die energische Wirkung der Alkalien bei Mithülfe von Oxydationsmitteln, auf das in anderen Lösungsmitteln unlösliche Erz. Diese Oxydationsmittel oxydiren die Metalle des Erzes theils zu Oxyden, welche in Säuren und Alkalien löslich sind, wie Platin und Rhodium, theils zu in Säuren löslichen Oxyden, wie das Iridium, theils in Säuren und Alkalien zugleich löslichen Oxydationsstufen, wie die des Osmiums und Ruthens. Diese Oxydation kann durch das Hydratwasser des Aetzkali er-

*) Als bereits dieser mein Aufsatz niedergeschrieben war, erhielt ich aus New-York von Herrn Prof. Wolcott Gibbs einen Separatabdruck seiner Abhandlung freundlichst zugeschickt, in welcher er denselben Gegenstand bespricht, den ich mir hier zur Aufgabe gestellt habe. Auch er kommt zu dem Endresultate, dass die von mir empfohlene Aufschliessungsmethode die vorzüglichere sei. *Researches on the platinum metals. From the American Journal of Science and Arts. 2nd Series. Vol. XXXI. Jan. 1861.*

folgen und pulverförmige Platinmetalle, wie Iridium und Osmium, schliessen sich ziemlich leicht mit Aetzkali allein auf, besonders aber leicht pulverförmiges Ruthen, schon beim nicht sehr starken Erhitzen mit der einfachen Weingeistlampe (freilich nur im Kleinen); aber das compacte Erz wird nur schwach und zwar nur oberflächlich davon angegriffen. Salpeter und Aetzkali wirken unter allen Agentien am kräftigsten auf das Erz ein, so dass ein zwei-, höchstens ein dreimaliges Schmelzen hinreicht, das rohe Erz, ohne vorheriges Pulvern, fast vollständig aufzuschliessen. Der Salpeter hat deswegen einen Vorzug vor anderen Oxydationsmitteln, weil er in der Glühhitze, wo die Einwirkung der Agentien auf das Erz am grössten ist, nur langsam seinen Sauerstoff verliert und weil er eine leichtflüssige Schmelze bildet, welche die aufgeschlossenen Antheile des Erzes abspült und so das unangegriffene Erz der Einwirkung der Agentien blosslegt; auch kann die leichtflüssige Schmelze mit grosser Bequemlichkeit durchs Ausgiessen ohne Verlust aus dem Tiegel entfernt werden; man läuft ferner keine Gefahr, wie beim chlorsauren Kali, durch zu heftiges Aufschäumen Verluste an kostspieligem Materiale zu erleiden. Das chlorsaure Kali zudem, wie Baryumhyperoxyd und der salpetersaure Baryt verlieren zu leicht ihren Sauerstoff, viel früher bevor in starker Glühhitze die energische Aufschliessung durch Oxydation beginnt. Die französischen Chemiker motiviren die Anwendung des Baryts mit dem Grundsatze: man müsse bei guten Analysen nur solche Agentien anwenden, welche entweder durch ihre Flüchtigkeit oder durch ihre Fähigkeit schwerlösliche Verbindungen bilden zu können, aus dem Untersuchungsobject entfernt werden könnten, damit dem analysirten Körper nicht durch das Verfahren selbst etwas Fremdartiges mitgetheilt werde. Aber die Herren Autoren haben den Baryt nicht nur bei Analysen, sondern auch beim Aufschliessen, für die Darstellung der Metalle in grösserer Menge, in Anwendung gebracht und nicht in Erwägung gezogen, dass das Kali eben so gut wie der Baryt ihrem Zwecke genügt hätte, denn ist nicht das Kali eben so leicht von den Platinmetallen zu trennen als der Baryt? ich glaube um Vieles

leichter, denn die Anwendung des Baryts macht die ganze Operation complicirter und zeitraubender. Man muss zuvörderst das Erz in Pulverform bringen, dann erst schreitet man zum Aufschliessen mit Baryt, darauf muss das Ganze in Säuren gelöst und der Baryt mittelst SO_3 weggeschafft werden, und endlich müssen die aus der Lösung dargestellten Metalle zur Gewinnung des Ruthens zum zweiten Male aufgeschlossen und zwar mit Kali und Salpeter geglüht werden. Hier hat man vier leicht zu vermeidende Operationen nöthig, während bei meiner Methode nur eine erforderlich ist: ich beginne nämlich damit, womit die französischen Chemiker ihre Hauptoperationen schliessen. Ich sehe nicht ein, welchen Vortheil der Baryt vor dem Kali gewährt, wohl aber kenne ich seine Nachtheile. Der Baryt darf überhaupt bei guten Analysen gar nicht zur Anwendung kommen, weil man dabei sehr leicht Verluste an Platinmetallen erleiden kann. Hat man nämlich neben gelösten Platinmetallen auch zugleich Baryt in Lösung, so fällt beim Fällen des letzteren durch Schwefelsäure ein Antheil von Platinmetallen in Verbindung mit dem schwefelsauren Baryt aus der Lösung heraus, ein Umstand, auf welchen schon Berzelius aufmerksam gemacht hat, und der auch von mir bei meinen Analysen bemerkt worden*). Es ist daher kein Grund vorhanden, die ältere, einfachere und sichere

*) Der Grund dieses Niederfallens von Platinverbindungen aus ihren Lösungen liegt in der grossen Neigung dieser Metalle, schwerlösliche Doppelsalze zu bilden, und zwar nicht nur in Form von Chlorverbindungen, sondern auch als Sauerstoffsalze. Ich will hier nur einen Fall aus meiner Erfahruug erwähnen. Ich hatte in dem Salze $3KO,SO_2+IrO, 2SO_2$ die schweflige Säure zu bestimmen, und versuchte einen kurzen Weg der Analyse, nämlich den, das Salz zu lösen, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zu oxydiren und dann durch Chlorbaryumlösung die SO_3 zu fällen. Der gewonnene schwefelsaure Baryt war zwar weiss, aber er enthielt dennoch bedeutende Antheile von Iridium, denn er wurde beim Erhitzen grau und betrug an Gewicht bedeutend mehr als ein schwefelsaurer Baryt, welcher aus einer gleichen Quantität Salz nach einer sichereren Analysirmethode gewonnen wurde. Oft sind solche Niederschläge so reich an Platinverbindungen, dass sie gefärbt erscheinen. Man muss daher bei allen Analysen, wo Schwefelsäure durch Baryt zu bestimmen ist, zuvor das Platinmetall aus der Lösung entfernen.

Methode zu verlassen und sie durch eine complicirte unsichere zu ersetzen, welche nur durch ihre Neuheit frappirt, und auch mich anfangs veranlasst hat, sie für eine Bereicherung zu halten.

Ich gehe nun zur Beschreibung meines Verfahrens mit allen seinen Einzelnheiten, besonders aber mit Berücksichtigung der Darstellung des rothen Ruthensalzes $NH_4Cl + RuCl_2$ über. Von der hohen Regierung hatte ich 420 Grm. des auserlesensten Osmium-Iridiums in Schuppenform zu meinen Arbeiten erhalten. 90 Grm. Erz wurden mit 180 Grm. Salpeter und 90 Grm. Aetzkali in einem *silbernen Tiegel* von einem Liter Capacität ein bis anderthalb Stunden hindurch einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Um den Tiegel vor dem Schmelzen zu schützen, wurde er in einen anderen grösseren hessischen Tiegel gethan, dessen Boden einen halben Zoll hoch mit Magnesia überdeckt war. Die glühend schmelzende Flüssigkeit wurde vorsichtig von dem unangegriffenen Erze, dessen Menge bedeutend abgenommen hatte, in eine Schale von Eisenblech ausgegossen. Der Tiegel wurde abermals mit der oben angegebenen Menge Erz und Schmelzmitteln beschickt und die Operationen so oft wiederholt, bis alles Erz zur Anwendung gekommen war. Nach fünf Schmelzungen war das so weit beendigt, aber es blieb dabei ein namhafter Rest unaufgeschlossenen Erzes übrig, welcher nach zwei bis drei Schmelzungen, mit der angegebenen Quantität der Agentien behandelt, einen nicht sehr ansehnlichen Rest von weniger als 30 Grm. unaufgeschlossen zurück liess, welcher nicht mehr bearbeitet, sondern für spätere Operationen aufbewahrt wurde. Die Schmelzkuchen wurden durch einen starken Schlag aus den Schalen geschlagen, gröblich gepulvert und in einer verschliessbaren Flasche mit 14 Liter destillirten Wassers tüchtig bis zum Auflösen geschüttelt und an einen dunkeln Ort zum Abklären hingestellt Nach Verlauf von vier Stunden wurde die geklärte Lösung mittelst eines Glashebers von dem schwarzen pulverförmigen Bodensatze abgehoben. Der Bodensatz wurde mit Wasser gemischt auf einen Glastrichter gegeben, dessen Röhre mit einem Asbestpfropf versehen war, und gut ausgesüsst.

Auf diese Weise wurde eine Lösung *A* und ein schwarzes Pulver *B*, die aufgeschlossenen Oxyde der verschiedenen Platinmetalle, erhalten.

A war sehr stark gefärbt, tief orangefarben, in dicken Schichten fast undurchsichtig, roch nur schwach nach Osmiumsäure und enthielt freies Kali, salpetrigsaures, osmigsaures, ruthensaures und salpetersaures Kali, etwas freie Osmiumsäure und sonst keine Spur anderweitiger Platinmetalle. Diese Lösung wurde, wie später gezeigt werden soll, zur Darstellung der Ruthenverbindungen und der Osmiumsäure benutzt.

B war sammetschwarz, pulverförmig, etwas krystallinisch und bestand der grössten Masse nach aus Iridiumoxyd und saurem iridiumsauren Kali, mit Antheilen von Ruthensesquioxydul und Osmiumoxyd, Eisenoxyd, Spuren von Kupferoxyd und Palladiumoxyd, welche sämmtlich in Säuren löslich sind, ferner aus einem in Säuren unlöslichen Reste von Oxyden des Iridiums, Platins und Rhodiums und endlich aus geringen Antheilen unaufgeschlossenen Erzes. Es wurde *B* einer nochmaligen Schmelzung unterworfen, um das Ruthen auszuziehen und zwar das Oxydgemenge und die Schmelzmittel wieder in dem oben angegebenen Verhältnisse. Mit vier Shhmelzungen reicht man hier aus. Man erhält nun auf diese Weise wieder eine Lösung *A*, welche in Beziehung ihres Concentrationszustandes, der Intensität der Farbe und ihres Gehaltes an Ruthen dem ersten Auszuge nur wenig nachgiebt, und den früheren schwarzen Rest *B*, welcher noch nicht von allem Ruthen erschöpft ist, sondern ungefähr den vierten Theil der im Erze enthaltenen Menge desselben zurückhält; aber es ist nicht rathsam, ihm zum dritten Male durch Schmelzmittel das Ruthen entziehen zu wollen.

Die Ruthenlösung *A* wird mit sehr verdünnter NO_5 vorsichtig neutralisirt, wobei, besonders zuletzt, ein starkes Aufbrausen neben Entwickelung von Stickoxydgas aus dem salpetrigsauren Kali sich einstellt. Hierbei fällt ein reichlicher sammetschwarzer Niederschlag heraus und ein starker Geruch nach Osmiumsäure macht die Operation, besonders bei so grossen Quantitäten höchst unangenehm. Nach dem Klären wird die Flüssigkeit, welche wir *a* nennen wollen

abgegossen und der schwarze Niederschlag *b* auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Dieser Niederschlag besteht grösstentheils aus Osmiumoxydhydrat $OsO_2, 2HO$, welches ungefähr 15—20 p.C. Ruthensesquioxydul enthält. Die Sache verhält sich nämlich auf folgende Weise: anfangs enthält *A* viel Osmiumsäure an Kali nur schwach gebunden, diese wird jedoch bald durch das salpetrigsaure Kali zu osmiger Säure reducirt und osmigsaures Kali gebildet; dieses zerfällt bei der Einwirkung der freien Salpetersäure in freie Osmiumsäure und Osmiumoxyd (aus $2OsO_3$ entstehen OsO_4 und OsO_2), denn das Niederfallen einer so grossen Menge von Osmiumoxyd kann seine Entstehung nur dieser Zersetzung verdanken. Man könnte vielleicht auf den Gedanken verfallen, dass der Niederschlag aus osmigsaurem Rutheniumsesquioxydul bestände, das ist aber nicht der Fall, denn der Niederschlag verhält sich gegen Salzsäure wie ein Oxyd, auch ist die Menge des Osmiums viel zu bedeutend gegen das Ruthen, um als osmiumsaures Salz angesehen werden zu können. Das in der Lösung vorkommende ruthensaure Kali wird zum Theil auf ähnliche Weise durch Säuren wie das osmigsaure Kali zersetzt, nämlich $2RuO_3$ geben RuO_2 und RuO_4. Diese wird durch die geringste reducirende Veranlasung in Ru_2O_3 umgewandelt, nicht so das sehr constante RuO_2. Es finden sich demnach in der Flüssigkeit, nachdem der Niederschlag erfolgt ist, ausser freier Osmiumsäure noch Ruthenhypersäure und stets Ruthenoxyd. Die Ruthenhypersäure kann man zwar nicht in der an OsO_4 so reichen Flüssigkeit nachweisen, aber sie muss vorhanden sein, denn schliesst man reines osmiumfreies Ruthen auf ähnliche Weise auf und zerlegt man das gebildete ruthensaure Kali durch Salpetersäure, so enthält immer die Mutterlauge namhafte Mengen Ruthenoxyds und nachweisbar Ruthenhypersäure; der grösste Theil des Ruthens jedoch fällt aus der Lösung des ruthensauren Kali als Ruthensesquioxydul heraus.

Aus dem Niederschlage *b* lässt sich mit wenig Mühe das schöne rothe Ruthensalz darstellen. Meine ganze Ausbeute an *b* betrug an 240 Grm., worin etwas mehr als 30 Grm. Ruthensesquioxydulhydrat vorhanden war. Dieser

Niederschlag wird mit 2 Pfd. Salzsäure und 3 Pfd. Salpetersäure in einer Retorte mit möglichst grosser Vorlage, welche mit Thierblase lutirt wird, der Destillation unterworfen. Die Operation ist am besten im Winter vorzunehmen, um mit Schnee gut abkühlen zu können. Die Anwendung eines Göttling'schen Kühlapparats (Liebig'scher Kühlapparat genannt) ist nicht anzurathen, weil die anfangs in bedeutender Menge auftretende feste Osmiumsäure die Kühlröhre leicht verstopfen könnte. Man destillirt langsam und vorsichtig bis der Rest in der Retorte dickflüssig geworden und die meiste Säure überdestillirt ist. Dieser Rest besteht grösstentheils aus Ruthenchlorid $RuCl_2$ mit geringen Antheilen von Ru_2Cl_3, er kann aber noch Spuren von Osmiumchlorid enthalten, wenn gleich er nicht nach Osmiumsäure riecht. Daher ist es nothwendig, sich von der Abwesenheit des Osmiums zu überzeugen. Man erhitzt eine Probe der Ruthenverbindung in einem Platinlöffelchen und hält den glühenden Rest der Probe alternativ in den oxydirenden und nichtoxydirenden Theil der Weingeistflamme. Zeigt sich keine wahrnehmbare Erscheinung und hat die Probe keinen Geruch, so ist das Ruthensalz frei von Osmium, zeigt sich aber ein momentanes, sehr starkes Leuchten in der Oxydationsflamme, so ist Osmium vorhanden und das Salz muss abermals mit etwas Salzsäure und viel Salpetersäure der Destillation unterworfen werden, und diese Operation nöthigenfalls so oft wiederholt werden, bis die Probe rein von Osmium ist. Man hat nicht zu fürchten, dass man einen Verlust an Ruthen in Form von Ruthenhypersäure erleide. Das Ruthen wird nicht auf diese Weise in die Hypersäure übergeführt. Niemals konnte im Destillate eine Spur dieser Hypersäure aufgefunden werden. Würde sie sich dabei bilden, so müsste alle bisher untersuchte Osmiumsäure Ruthenhypersäure enthalten haben. Man löst nun das osmiumfreie Ruthenchlorid in der Retorte in möglichst geringer Menge siedenden Wassers, thut etwas Salmiak hinzu und lässt erkalten. Nach längerem Stehen scheidet sich das allenfalls noch vorhandene Ruthensesquichlorür in Form des schwerlöslichen *braunen* Doppelsalzes $2NH_4Cl + Ru_2Cl_3$ aus, während das Chlorid mit tief kirsch-

rother Farbe gelöst bleibt. Nach Absonderung des braunen Salzes löst man viel Salmiakpulver in der erhitzten Chloridlösung und lässt erkalten, wobei sich ein tief rothes Krystallpulver abscheidet. Die Mutterlauge enthält auch viel Salz, dass sich aber beim raschen Abdampfen derselben schon in der Siedhitze grösstentheils als Krystallmehl aus der concentrirten Salmiaklösung abscheidet. Das Ganze wird auf einem Filtrum gesammelt und durch Auswaschen mit Weingeist von Salmiak befreit. Es ist nun schon so rein, dass es zur Darstellung der Base benutzt werden kann; es kann nur Spuren des braunen Salzes enthalten, welche für diesen Zweck nicht nachtheilig sind. Will man das Salz ganz rein erhalten, so übergiesst man es mit wenigem Wasser, so dass noch ein geringer Antheil ungelöst zurückbleibt, und lässt längere Zeit stehen, dann giesst man die sehr concentrirte Lösung ab und unterwirft sie der freiwilligen Verdunstung, wobei man grössere tief dunkelkirschrothe oktaëdrische Krystalle erhält, während das Krystallmehl mehr aus prismatischen Krystallen besteht. Es ist dem rothen Rhodiumsalze $3NH_4Cl + Rh_2Cl_3$, wie schon öfter erwähnt, zum Verwechseln ähnlich, besonders in seiner prismatischen Form. Geglüht giebt es das schönste reinste Ruthenium in Form eines sehr lockeren, leichten, silberweissen Ruthenschwammes. Ich erhielt auf diese Weise mehr als 30 Grm. ganz reinen Salzes.

Die Flüssigkeit *a*, aus der das Gemenge von OsO_2 und Ru_2O_3 als Niederschlag *b* gefällt worden war, ist fast farblos und hat nur einen Stich ins Gelbliche, und man sollte nicht vermuthen, dass noch so viel Ruthen darin vorkommt; dieses aber befindet sich darin theils als Ruthenoxyd, theils als Ruthenhypersäure neben grösseren Quantitäten freier Osmiumsäure. Man thut zu der Lösung ungefähr ein paar Pfund Salzsäure und unterwirft sie der Destillation, bis alle Osmiumsäure überdestillirt ist und die Lauge in der Retorte eine rosenrothe Farbe angenommen hat. Es verhält sich hier mit dem Ruthenoxyde ganz so wie mit dem Rhodiumsesquioxydul; seine Lösung in Salzsäure ist anfangs gelb gefärbt und erst später beim Concentriren bildet sich das rothe Ruthenchlorid. Da diese rothe Lauge ungemein viel

Salpeter enthält, so ist es schwer, daraus das rothe Salz zu gewinnen, um so mehr, da es eben so leicht löslich als der Salpeter ist. Man thut daher wohl, die Lauge mehr zu concentriren, den meisten Salpeter durch Krystallisiren zu entfernen, die concentrirte Lösung zur Entfernung der Säure zur Trockne abzudampfen, das trockne Salz wieder zu lösen und das Ruthen daraus durch Schwefelammon zu fällen, indem man etwas freie Säure hinzuthut. Das Schwefelruthen kann durch Glühen in Ruthenoxyd oder durch NO_5 in schwefelsaures Ruthenoxyd umgewandelt werden. Das Mitgetheilte schliesst die Bearbeitung des ursprünglichen Ruthenauszuges zur Gewinnung des Ruthens in sich. Das gleichzeitig dabei gewonnene Osmium als Osmiumsäure kann auf verschiedene Weise bearbeitet werden. Auf alle Fälle thut man wohl, alle durch Destillation gewonnenen osmiumsäurereichen, viel Salpeter- und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeiten der Destillation zu unterwerfen, um die Osmiumsäure von den anderen Säuren zu trennen. Jene nämlich geht früher über als diese und man erhält im Destillate eine concentrirte Lösung von OsO_4, welche nur sehr wenig von den angewendeten anderen Säuren enthält. Es ist ganz unzweckmässig die Osmiumsäure bei ihrer anfänglichen Abtrennung durch Destillation in Aetzammoniakflüssigkeit aufzufangen; man braucht sehr viel davon und erhält eine grosse Menge Ammoniaksalze, aus deren Lösung das Osmium nur sehr schwer fällbar ist, während aus der auf angegebene Weise erhaltenen Osmiumlösung alles Osmium sehr leicht und schnell als Osmiumoxysulphid durch Schwefelhydrogen gefällt werden kann, und dieses Schwefelosmium zur Darstellung der meisten Osmiumverbindungen und des Metalls anzuwenden ist. Oder man kann die Osmiumsäurelösung mit Aetzkali versetzen, etwas Alkohol hinzuthun, damit sich osmigsaures Kali bilde, und dann Salmiakpulver hinzuthun, wobei das meiste Osmium als isabellgelbes Osmamid-Chlorammonium (die Chlorverbindung der Osmiumbase) herausgefällt wird. Diese schöne Methode rührt von Fremy her.

Es bleibt mir noch übrig ein paar Worte über die Bildung des rothen Salzes zu sagen; es bildet sich nämlich

aus dem braunen Sesquichlorür des Ruthens Ru_2Cl_3 durch Oxydation mittelst NO_5, aber diese erfolgt beim reinen Ruthen nur äusserst schwierig und langsam; sie wird begünstigt durch katalytischen Einfluss, durch die Gegenwart des Osmiumoxydes, eine Wirkungsweise, welche man beim Studium der Platinmetalle sehr oft zu beobachten Gelegenheit hat, und auf welche ich schon öfter aufmerksam gemacht habe; dessen ungeachtet bin ich, wie man sieht, erst sehr spät auf diese leichte Methode das rothe Salz darzustellen gestossen. Ich habe ferner noch zu bemerken, dass man bei dem oben beschriebenen Schmelzungsverfahren keine Gefahr läuft, in der alkalischen Ruthenlösung Iridium mit aufzulösen, was auf dem Umstande beruht, dass ruthen- und osmiumreiche Erze kein Iridium als basisch-iridiumsaures Kali dem Schmelzproducte mittheilen, während Erze, welche wenig Osmium und Ruthen enthalten, namentlich die körnigen, bei gleicher Behandlungsweise grünliche, ja sogar tief blaue Lösungen geben können, welche viel Iridium als iridiumsaures Kali gelöst enthalten. Daher ist es auch nicht rathsam das aufgeschlossene schwarze Pulver *B* noch zum dritten Male zur Ausziehung des Ruthens mit Schmelzmitteln zu behandeln, weil man Gefahr laufen würde, Iridium in die Lösung zu bringen, da ein grosser Theil des Osmiums und des Ruthens bereits ausgezogen und der ungelöste Rest von Iridiumoxyden an jenen Metallen ärmer geworden ist.

Dessen ungeachtet enthält der iridiumreiche Rest, das schwarze Pulver *B*, noch eine namhafte Menge jener Metalle, welche auf folgende Weise daraus gewonnen werden können. Man unterwirft nämlich *B* mit einem Ueberschuss von Königswasser der Destillation, wobei das Meiste gelöst wird, mit Ausnahme jener unlöslichen Verbindung von Oxyden des Rhodiums, Platins und Antheilen Iridiumoxyds, so wie eines geringen Restes unaufgeschlossenen Erzes. Das Osmium destillirt als Osmiumsäure über und die Flüssigkeit in der Retorte, wenn sie nicht mehr nach dieser Säure riecht, wird in Porcellanschalen ausgegossen, stark eingeengt und auf einige Zeit zum Erkalten und Krystallisiren hingestellt. Es krystallisirt dabei das meiste Iridium

als schwarzes Krystallpulver, als schwerlösliches Kalium-Iridiumchlorid $KCl+IrCl_2$, weil in dem Reste *B* ein bedeutender Antheil Kali als saures iridiumsaures Kali enthalten ist. Die concentrirte Mutterlauge wird von dem Iridiumsalze durch Filtriren getrennt und derselben etwas Salmiakpulver hinzugethan; nun fällt gewöhnlich der letzte Rest des Iridiums als schwerlösliches krystallinisches Pulver, als Ammonium-Iridiumchlorid heraus, während in der Lösung das Ruthensalz zurückbleibt. Man lässt nun längere Zeit stehen, um möglichst alles Iridium sich absetzen zu lassen, und filtrirt dann abermals. Zu dieser letzten Mutterlauge setzt man viel Salmiakpulver und nach einiger Zeit gesteht alles zu einem braunen Brei von Krystallmehl, das auf einem Filtrum gesammelt erst mit Salmiaklösung, dann mit schwachem Weingeist ausgewaschen wird. Es ist fast reines braunes Ruthensalz $2NH_4Cl+Ru_2Cl_3$. Auf diese Weise habe ich aus dem Reste *B* noch 30 Grm. dieses Salzes gewonnen. Meine ganze Ausbeute an Ruthenpräparaten dieses und des rothen Salzes nebst Schwefelruthen entsprach 6½ p.C. metallischen Ruthens von dem zur Anwendung gekommenen Erze.

Das hierbei gewonnene Iridiumsalz bildet die grösste Ausbeute; ich hatte 450 Grm. davon erhalten; es enthält noch etwas Ruthensalz, welches durch fractionirte Lösung davon getrennt werden kann, ferner etwas Platin. Was seine Reinigung anlangt, verweise ich auf meine früheren Mittheilungen.

Ich habe hier noch Einiges über die rhodiumreichen Rückstände, nämlich über das schwarze Metallpulver, welches aus den Mutterlagen der bearbeiteten Platinerzlösungen durch Fällen mit Eisen gewonnen wird, zu erwähnen, und zwar im Hinblick auf die von den französischen Chemikern empfohlene Darstellungsweise des Rhodiums. Sie reinigen zuvörderst diese Rückstände durch Schmelzen mit Blei und Bleiglätte, wobei alle anderweitigen Mineralkörper in die Bleischlacken gehen, während die Platinmetalle sich mit Blei legiren und das Blei durch verdünnte NO_5 ausgezogen wird. Diese sinnreiche vortreffliche Reinigungsmethode ist sehr zu empfehlen, da ein möglichst reiner und

pulverförmiger Zustand des Rückstandes zur Gewinnung des Rhodiums eine *conditio sine qua non* ist; sie ist meiner Reinigungsmethode, welche ich in meinen Beiträgen mitgetheilt habe, bei weitem vorzuziehen. Aber ihre Aufschliessungsmethode mit Baryumhyperoxyd und mit salpetersaurem Baryt erscheint mir gänzlich unpraktisch und im Principe verfehlt, da das Rhodium zwar auf diese Weise oxydirt wird; dieses Oxyd aber in Säuren vollkommen unlöslich ist, ein Factum, das von Berzelius und mir constatirt worden. Wenn die Herren Sainte-Claire Deville und Debray dessen ungeachtet aus ihren Lösungen Rhodium erhielten, so war das nicht abhängig von der Vorzüglichkeit ihrer Methode vor den bisher üblichen, als vielmehr von dem von mir nachgewiesenen Umstande, dass bei Gegenwart von Iridium das Rhodium sich anders verhält als im reinen Zustande; ein Theil des durch Schmelzen mit Oxydationsmitteln gebildeten Rhodiumoxyds wird durch Katalyse des Iridiums in Säuren löslich gemacht, der andere Theil bleibt aber dennoch unlöslich. Hätten die Herren Autoren ihre gereinigten Rückstände nach Wöhler's Methode aufgeschlossen und nach meiner Methode die Trennung der Metalle versucht, so würden sie ohne Zweifel bei grösserer Ausbeute günstigere Resultate erzielt haben; sie hätten von Haus aus reines Rhodiumsalz, $3NH_4Cl + Rh_2O_3$, gewonnen, und würden nicht in die Nothwendigkeit versetzt worden sein, zur Reinigung ihrer Rhodiumverbindungen bei namhaftem Verluste diese in die Chlorverbindung der ammoniakhaltigen Rhodiumbase umzuwandeln. Diese Methode von Wöhler empfehle ich nicht nur weil sie mir stets vortreffliche Dienste geleistet hat, sondern weil sie sich auch den Eigenschaften des Rhodiums anpasst. Unter allen Platinmetallen nämlich wird das feinzertheilte Rhodium von Chlor in schwacher Glühhitze am leichtesten angegriffen, viel leichter als Iridium. Hat man daher ein Gemenge von viel Iridium mit wenig Rhodium, wie namentlich in den auf Rhodium zu bearbeitenden Rückständen, so erhält man bei Anwendung des Wöhler'schen Verfahrens eine an Rhodium reichere Lösung als dem gegenseitigen Mengenverhältnisse beider Metalle in den Rückständen

entspricht. Ein an Rhodium 10procentiger Rückstand kann eine 30procentige Lösung geben, weil vorzugsweise das Rhodium von Chlor leicht aufgeschlossen wird. Bei Bearbeitung rhodiumarmer Rückstände durch Schmelzmittel lässt sich gar kein Rhodium auffinden, während dieselben Rückstände mit Chlor aufgeschlossen Rhodium liefern. Ich habe für dieses unumstössliche Factum eine grosse Anzahl von Erfahrungen. Bei dem Wöhler'schen Verfahren sind einige Cautelen einzuhalten. Grössere Porcellanröhren sind am zweckmässigsten; man lasse einen raschen Strom feuchten Chlorgases bei nicht zu starker Hitze einwirken, denn das Gemenge von Kochsalz und Metallpulver darf nicht zu Anfange der Operation schmelzen, widrigenfalls senkt sich das Metall zu Boden und entzieht sich der Einwirkung des Chlors. Man muss ferner die gewonnenen Lösungen mit etwas NO_5 erhitzen, um Iridiumsesquichlorür in Chlorid zu verwandeln, denn nur dieses lässt sich leicht von dem Rhodiumsalze trennen, nicht jenes, das mit dem Rhodiumsalze isomorph ist. Man muss endlich das Iridiumsalz von dem des Rhodiums *durch fractionirte Fällung* mittelst Salmiakpulver trennen, *nicht durch Lösung des zur Trockne abgedampften Salzgemenges* in Salmiaklauge, wie es die Herren Verfasser gethan haben, denn hat sich einmal das Rhodiumsalz krystallisirt, so wird es bedeutend schwerer löslich in Salmiakwasser und haftet auch dem Iridiumsalze stärker an. Man braucht dabei grosse Mengen von Salmiak, welche bei der anderen Methode vermieden werden können.

Ich muss den Leser meiner detaillirten Auseinandersetzung wegen um Entschuldigung bitten, da ich aber hier wahrscheinlich das letzte Wort über diesen Gegenstand gesprochen habe, so wollte ich im Interesse der Chemiker, welche die Chemie der Platinmetalle interessirt, hier eine genaue Anleitung zur Bearbeitung dieser Erze geben, damit man eine klare Anschauung von dem ganze Hergange gewinne und allenfalls, wenn Verbesserungen anzubringen sind, diese mit Umsicht und auf Grundlage des chemischen Verhaltens dieser Metallgruppe in Anwendung bringe.

Ich komme jetzt zu den in der Abhandlung der Herren Verfasser vorkommenden Gegenständen, über welche ich

mit ihnen nicht gleicher Meinung bin, und die ich daher für Irrthümer halte. So haben sie ein Ruthensalz dargestellt, welches sie *sel rose de Mr.* C l a u s nennen; sie vergleichen es mit dem rothen Rhodiumsalze, $2KCl, Rh_2Cl_3$, und jeder Leser muss glauben, dass sie das von mir dargestellte rothe *Kaliumrutheniumchlorid*, $KCl + RuCl_2$, unter Händen gehabt; wirft man aber einen Blick auf ihre Formel und die Zahlen ihrer Analysen, so ist man überzeugt, dass sie das von mir zuerst dargestellte *braune Sesquichlorürsalz*, welches ich zur Bestimmung des Aequivalentgewichts des Ruthens benutzt habe, analysirt haben. Dieses Salz hat nach meiner Analyse die Formel $2KCl + Ru_2Cl_3$ und enthält 29,5 p.C. Ruthen. Denselben Metallgehalt und dieselbe Formel führen die Verfasser von dem rosenrothen Salze an, während mein rothes Salz die Formel $KCl + RuCl_2$ hat und 26,3 p.C. Ruthen enthält. Wie es sich damit verhalten mag, ist mir völlig unklar. Ist etwa der Ausdruck *sel rose* ein Druckfehler? Er könnte es sein, wenn er nicht so oft vorkäme.

Die Herren Autoren legen ferner ein grosses Gewicht auf die Feststellung der Dichtigkeit des Ruthens, worin ihnen gewiss jeder beistimmen wird; wenn sie aber diese Dichtigkeit als das vorzüglichste Merkmal, ja, als das einzige sichere Kriterium um es zu erkennen und seine Reinheit zu beurtheilen, in den Vordergrund stellen, so werden ihnen wohl nur Wenige beipflichten können, besonders wenn man die Gründe erwägt, welche sie zu dieser Annahme veranlasst haben. Sie meinen nämlich, dass das Ruthen keine anderweitigen charakteristischen Eigenschaften besitze, welche es genugsam von den übrigen unterscheiden, während doch bekanntlich das Ruthen das am leichtesten erkennbare Glied dieser Metallgruppe ist. Die Herren Autoren selbst haben eine andere Eigenschaft desselben dazu benutzt, um es rein darzustellen und zu gewinnen, dass das von ihnen bestimmte specifische Gewicht des Ruthens auch einen bleibenden Werth behalte. Diese Eigenschaft ist *die Löslichkeit des Ruthens in alkalischen Schmelzmitteln, die Orangenfarbe der Lösung und der schwarze Niederschlag, welcher sich durch Zusatz von Säuren in dieser Lösung bildet.* Wozu

würde auch die Dichtigkeitsbestimmung allein ohne Hinzuziehung anderer Merkmale dienen können, da Palladium, Rhodium und Blei nahezu ein ähnliches specifisches Gewicht haben und aus ihnen und leichteren Metallen Legirungen dargestellt werden können, welche genau das specifische Gewicht des Ruthens haben. Zudem ist die Dichtigkeitsbestimmung des Ruthens eine so schwierige Sache, dass es nur der grossen Geschicklichkeit der Verfasser gelungen ist, das Metall in den Zustand zu bringen, in welchem diese Bestimmung möglich war, also ein anderen Chemikern schwer zugängliches Kriterium. Es mangeln uns keineswegs andere leicht anzuwendende Mittel, das Ruthen zu erkennen und auf seine Reinheit zu prüfen, und ich halte es für überflüssig das darüber Bekannte hier nochmals zu wiederholen.

Die Verfasser wollen das angeführte Merkmal, die Löslichkeit des Ruthens in alkalischen Schmelzmitteln nicht für gültig anerkennen, weil auch Iridium von ihnen gelöst wird, aber diese Lösung ist dunkelblau, die des Ruthens pomeranzenfarben. Auch löst sich das Iridium nicht in Kali allein ohne Mithülfe von Oxydationsmitteln, während sich das Ruthen leicht löst. Jene blaue Lösung halten die Verfasser für eine Verbindung von Kali mit einem Oxyde des Iridiums, welches vier Aequivalente Sauerstoff enthalten soll $= IrO_4$, also der Osmiumsäure und der Ruthenhypersäure gleich zusammengesetzt. Dieser Voraussetzung mangelt jede Analogie. Wir haben nur an den Säuren jener beiden Metalle diese ungewöhnliche Zusammensetzung, verbunden mit einer grossen Flüchtigkeit; nichts der Art hat sich beim Iridium bemerkbar gemacht. Man würde viel consequenter verfahren, dieser blauen Verbindung die Formel IrO_3 zu geben; dafür sprechen Analogien und analytische Thatsachen. So wie Mangan, Eisen, Chrom, Ruthenium und Osmium mit Salpeter geschmolzen Metallsäuren geben, welche 3 Aeq. Sauerstoff enthalten, eben so kann Iridium möglicherweise sich auch verhalten. Dass dem so ist, beweist das von mir analysirte saure iridiumsaure Kali $= KO + 2IrO_3$, das man erhält, wenn pulverförmiges Iridium zu wiederholten Malen mit Kali und Salpeter geglüht

wird. Der mit Wasser ausgezogene, darin unlösliche Rest der Schmelze löst sich mit blauer Farbe in Salzsäure und nimmt unter *Chlorentwickelung* anfangs eine chromgrüne, später eine rothbraune Farbe an, indem er zu Iridiumchlorid, $IrCl_2$, wird. Dieses Verhalten beweist, unabhängig von der Analyse des iridiumsauren Kalis, dass hier das Iridium mehr als 2 Aeq. Sauerstoff enthalten haben muss. Die blaue Lösung des mit Kali und Salpeter geglühten Iridiums muss daher basisch-iridiumsaures Kali enthalten.

Die Herren Autoren vergleichen das Ruthen mit Zinn und finden grosse Aehnlichkeitsverhältnisse bei ihnen, indem sie als Belege auf die Isomorphie des Ruthenoxyds mit dem Zinnoxyde hindeuten; aber mit Ausnahme dieser einzigen zufälligen Aehnlichkeit weichen die beiden Metalle in ihrem übrigen Verhalten so sehr von einander ab, dass jede anderweitige Analogie wegfällt. Es müsste demnach auch das Osmium dem Zinn an die Seite gestellt werden, da, wie ich gezeigt habe, das Ruthen gleichsam ein *alterum osmium* ist.

Das Rhodium scheint den Verfassern gleichsam verwaist, ohne Verwandte dazustehen, aber ich habe in meinen Beiträgen, welche ihnen bekannt waren, genugsam nachgewiesen, dass das Rhodium gleichsam ein Zwillingsbruder des Iridiums ist, dass bei beiden mit der Isomorphie vieler Verbindungen auch anderweitige Aehnlichkeitsverhältnisse obwalten.

Das Palladium vergleichen die Verfasser mit dem Silber, allein aus der genauen Kenntniss dieses Metalls und seiner Verbindungen geht unzweifelhaft eine grössere Verwandtschaft mit dem Platin als mit jenem Metall hervor. Das wären die wenigen aber nicht unwesentlichen Gegenstände, über welche ich an der vortrefflichen Abhandlung der französischen Chemiker, im Interesse der Wahrheit [illegible] zu machen genöthigt war; aber schliesslich [illegible] noch zu einem allgemeinen Irrthume der Herren [illegible] in der Auffassungsweise über die chemische [illegible] der Platinmetalle, nämlich zu der Meinung, [illegible] die ausgezeichnete Arbeit von Berzelius die [illegible]

Körper bereits so erschöpft, dass den Nachfolgern dieses grossen Chemikers nur wenig zu thun übrig geblieben ist. Hören wir aber den Meister selbst an, was er als der competenteste Richter seiner eigenen Arbeit darüber sagt, so müssen wir zu einer den Autoren ganz entgegengesetzten Ansicht kommen. Er bemerkt nämlich am Schlusse seiner Originalabhandlung Folgendes: „Diese Versuche haben so *Manches* über die Platinmetalle aufgeklärt, aber dennoch darf man sie nur als die *ersten Umrisse* zur chemischen Geschichte derselben ansehen etc." Auch von meiner Arbeit über das Ruthen haben die Herren Autoren etwas Aehnliches gesagt und mir eine ehrenvolle Anerkennung zu Theil werden lassen, wofür ich ihnen hier öffentlich meinen Dank abstatte; aber auch ich muss bekennen, dass meine bisherigen Arbeiten nur Versuche sind, in diese bisher verwickelte und noch dunkle Partie der Metallchemie etwas mehr Ordnung und Licht hineinzubringen. Die ausgezeichneten Verfasser der neuesten grossen Abhandlung über die Platinmetalle, unstreitig der wichtigsten nach der grossen Arbeit von Berzelius, sind daher in dieser Beziehung im Irrthum gewesen, aber dieser glückliche Irrthum ist die Veranlassung zu ihrer ausgezeichneten schwierigen Arbeit geworden, einer Arbeit, welche das bisher Mangelhafte in dieser Lehre, die höchst wichtige metallurgische Seite, auf eine so glänzende Weise beseitigt hat.

C. Ein paar Worte über die Cyanmetalle, welche von Dr. Martius dargestellt worden, namentlich über das Osmiocyankalium.

In den Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig, Bd. CXVII, p. 357—382, hat Dr. C. A. Martius eine dankenswerthe Bereicherung der Kenntnisse über die Cyanverbindungen der Platinmetalle mitgetheilt, über welche ich mir Folgendes zu bemerken erlaube: Die Darstellung jener Cyanverbindungen bei Anwendung von Ferrocyankalium bleibt immer eine missliche Sache und namentlich wenn die zu gewinnenden Verbindungen mit jenem Salze isomorph sind. Die Arbeit des Herrn Martius hat den Beweis zu meinem Ausspruche geliefert. Sein

Osmiocyankalium als Hauptverbindung, aus der er die übrigen darstellte, ist eisenhaltig gewesen, weil er es durch Zusammenschmelzen von Osmium und Blutlaugensalz gewonnen hat. Dass das Salz Beimengungen von Ferrocyankalium enthalten haben musste, geht nicht allein aus der Darstellungsart, sondern auch aus der Beschreibung, welche der Verfasser davon giebt, unzweideutig hervor. Er giebt an, dass sein Salz gelb an Farbe und in quadratischen kleinen Schüppchen krystallisirt gewesen sei. Ein ganz ähnliches Salz habe ich erhalten, als ich, unbekannt mit der Isomorphie des Osmiums mit dem Eisen, das erste Mal mein Osmiocyankalium auf ähnliche Weise wie der Herr Verfasser darstellte. Später, als ich das Salz aus Cyankalium und Ammoniumosmiumchlorid gewann, erhielt ich es frei von Eisen, in schönen grossen farblosen quadratischen dicken Tafeln, deren Kanten durch die Oktaëderflächen abgestumpft waren. Ganz so verhält es sich mit dem Rutheniocyankalium; stellt man es mittelst Blutlaugensalz dar, so erhält man es von gelber Farbe, wendet man aber Cyankalium an, so erhält man es farblos und rein. Die Farblosigkeit ist das Hauptmerkmal, das die Cyanverbindungen des Osmiums und Ruthens von dem ihnen zum Verwechseln ähnlichen Ferrocyankalium unterscheidet.

XVIII.
Ueber das zweifach-kohlensaure Ammoniumoxyd von der Formel $H_4NO, 2CO_2 + HO$.

Von
Prof. A. Schrötter.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 44, 2. Abth.)

Bekanntlich hat Herr H. Sainte-Claire Deville durch genaue Versuche bewiesen*), dass es nur zwei Ver-

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. 40. p. 87. 1854.*

bindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniumoxyde gebe, nämlich:

$$2H_4NO, 3CO_2 + 3HO \text{ und}$$
$$H_4NO, 2CO_2 + HO.$$

Deville giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, durch Sublimation Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, und dass er glaube, man könne nur durch Krystallisation aus Lösungsmitteln derartige Verbindungen darstellen.

Vor einiger Zeit erhielt ich durch die Gefälligkeit des Directors der hiesigen Gasbeleuchtungsanstalt der *Imperial-Continental-Gas-Association*, Herrn Bengough, schön nach allen Seiten ausgebildete Krystalle, die sich in beträchtlicher Menge in einem 30,5 Decimeter weiten, gusseisernen Gasleitungsrohre abgesetzt hatten, durch welches vom 10. December 1860 bis 19. März 1861 rohes Leuchtgas gegangen war, das die Condensatoren und einen Waschapparat mit Wasser passirt hatte, dann noch durch einen zweiten Waschapparat ging und endlich in die Reinigungskästen trat. Die Ablagerung fand an jenem Theil der Röhre in einer Strecke von 10 Metern statt, durch welchen das Gas zu dem zweiten Waschapparat geleitet wurde, und die Krystalle waren ringsum an den Wänden der Röhre neben nicht über einander abgelagert, so zwar, dass in der Mitte die grössten, gegen die Enden die kleinsten sich befanden. Die Röhre selbst war nur leicht mit Erde bedeckt und daher der Winterkälte ausgesetzt.

Die Krystalle selbst riechen stark nach Steinkohlentheer und Ammoniak, sind äusserlich von anhängendem Theer etwas verunreinigt, im Innern jedoch meistens ganz rein. Nach Abwaschen mit Wasser erscheinen sie vollkommen durchsichtig, viele darunter sind nach allen Seiten regelmässig ausgebildet und mitunter 2 Centim. hoch. Sie besitzen eine ausgezeichnete Theilbarkeit.

Da diese schönen Krystalle durch Sublimation entstanden und jedenfalls wohl charakterisirte Individuen sind, so war es von Interesse, ihre Form und Zusammensetzung näher zu untersuchen; ersteres geschah durch

Herrn Dr. Ditscheiner, letzteres durch Herrn Mandelblüh in meinem Laboratorium, und es hat sich mit vollkommener Sicherheit ergeben, dass diese Krystalle in jeder Hinsicht sowohl mit den von Deville durch Krystallisation auf nassem Wege dargestellten, denen die oben angegebene Zusammensetzung entspricht, als mit den von Miller und Gust. Rose gemessenen identisch sind.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die genannte Verbindung doch auch durch Sublimation entstehen könne, freilich aber nur unter Umständen, die sich in einem chemischen Laboratorium nicht herbeiführen lassen, indem ihre Darstellung sonst einem so ausgezeichneten Experimentator wie Herr Deville ist, sicher gelungen wäre.

Krystallographisch-optische Bestimmung,
ausgeführt von Herrn Dr. L. Ditscheiner.

Die Krystalle gehören dem orthotypen Krystallsysteme an; die Abmessungen der Grundgestalt sind

$$P = 143^{0}\ 22',\ 115^{0}\ 24',\ 71^{0}\ 16'.$$
$$a : b : c = 1 : 1{,}4872 : 0{,}5949.$$

Die in Combination erscheinenden einfachen Gestalten sind folgende:

a (001) *b* (010) *c* (100) *p* (011) *q* (110) *r* (101).

Die von G. Rose, Miller, Deville und mir gemessenen und berechneten Neigungswinkel sind folgende:

	G. Rose.			Miller.	Deville.		
	Berechnet.		Gemessen.		*a*	*b*	*c*
(011) (0$\bar{1}$1)	111° 37'		112° 9'	111° 48'	111° 26'		111° 26'
(011) (01$\bar{1}$)		67° 56'					
(011) (001)	145° 48'	146° 45'					
(110) (1$\bar{1}$0)		136° 25'		135° 40'	136° 0'	136° 0'	136° 10'
(110) ($\bar{1}$10)		43° 35'					
(110) (100)	157° 20'	158° 12,5'					
(110) (010)		111° 47'			112° 0'	112° 0'	
(101) (10$\bar{1}$)		118° 33'		117° 40'	117° 30'	117° 39'	117° 15'
(101) ($\bar{1}$01)		61° 27'					
(101) (100)	148° 30'	149° 16,5'					
(101) (001)		120° 43,5'					
(011) (110)		101° 56			101° 58'		
(011) (101)	115° 27'		115° 5'		115° 40'		
(110) (101)		142° 58'			142° 30'		
(011) (010)		123° 55,5'					

Ausgezeichnete Theilbarkeit nach den Flächen (011).

Die Ebene der optischen Axen ist: *a c*.

Erste Mittellinie parallel der Krystallaxe *c*.

Der optische Charakter ist negativ, wonach das Axenschema ist: (c b a).

Der scheinbare Winkel der optischen Axen ist 67° 20′ in der Luft.

Die Axenwinkel für rothes und violettes Licht nicht merklich verschieden.

Chemische Untersuchung der obigen Krystalle
von Carl Mandelblüh, Polytechniker.

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde von den ihm anhängenden fremden Bestandtheilen durch Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt.

Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile: Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und eine Spur von Schwefelsäure.

Bei der quantitativen Analyse wurde nur die Kohlensäure und das Ammoniak bestimmt, da es bei der grossen Uebereinstimmung der Resultate nicht mehr nothwendig war, den Wassergehalt direct zu ermitteln.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nach der Will-Fresenius'schen Methode.

Es ergaben sich folgende Resultate:

I. 2,013 Grm. Substanz gaben 1,113 Grm. Kohlensäure mithin 55,290 p.C.

II. 1,738 Grm. Substanz gaben 0,970 Grm. Kohlensäure, das ist 55,811 p.C.

III. 1,169 Grm. Substanz gaben 0,650 Grm. Kohlensäure, entsprechend 55,640 p.C.

Das Ammoniak wurde sowohl durch Fällung mit Platinchlorid, nachdem das Salz mittelst Hydrochlor bis zur schwach sauren Reaction versetzt war, als auch durch Ermittelung seines Stickstoffgehaltes bestimmt; letzteres geschah durch Verbrennung mit Kupferoxyd nach der Methode von Dumas.

I. 1,000 Grm. Substanz ergab 1,211 Grm. Platin, entsprechend 0,319 Grm., das ist 31,940 p.C. Ammoniumoxyd.

II. Die zur Verbrennung genommenen 0,25 Grm. Substalz lieferten:

38 C.C. Stickstoff bei
748 Mm. Barometerstand und
17^0 C. Temperatur,

entsprechend 17,554 p.C. Stickstoff, somit 32,600 p.C. Ammoniumoxyd.

Nach diesen gefundenen Resultaten ergiebt sich folgende Zusammenstellung unter Zugrundelegung der Formel: $H_4NO, 2CO_2 + HO$.

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	Mittel.
$2CO_2$	55,696	55,290	55,811	55,640	55,580
H_4NO	32,911	31,940	32,600	—	32,270
HO	11,393	—	—	—	—

XIX.

Ueber eine Methode, die Kohlensäure in der atmosphärischen Luft zu bestimmen.

Von

Dr. **Max Pettenkofer.** *)

Bevor ich zur Beschreibung meiner Methode übergehe, muss ich die Gründe angeben, welche mich veranlasst haben, zu den zahlreichen Methoden, die wir von anerkannten Forschern wie Saussure, Brunner, Dumas, Boussin-

*) Bei Mittheilung der Abhandlung des Verf. „Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser", dies. Journ. LXXXII, 32, war übersehen worden, dass die ausgezeichnete Methode des Verf. zur Kohlensäurebestimmung in der Luft im Journale nicht enthalten ist. Wir lassen dieselbe hier nachträglich ihrem wesentlichen Inhalte nach folgen, wie sie in den Abhandlungen der naturwissenschaftlich-technischen Commission bei der Königl. Bayer. Acad. der Wissensch. in München, 2. Bd., München 1858, enthalten ist.
D. Red.

gault, Watson, Regnault, Hlasiwetz und **Gilm** und Anderen besitzen, und welche sämmtlich sehr übereinstimmende Resultate ergeben haben, noch eine weitere hinzuzufügen. Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, den Luftwechsel in unseren Wohnräumen einem genaueren Studium zu unterwerfen als es bisher geschehen war. Ich glaube denselben am sichersten darnach bemessen zu können, in welcher Zeit und in welchem Maasse der Kohlensäuregehalt ab- oder zunimmt. Da hierbei aber geringe Zeitintervallen bereits sehr maassgebend sind, so sah ich mich genöthigt, eine Methode der Kohlensäurebestimmung zu construiren, welche erlaubte, den Gehalt einer Zimmerluft an diesem Gase von Viertel- zu Viertel- oder doch jedenfalls von Halb- zu Halbstunde zu bestimmen, d. i. eine Methode, mit der sich viel mehr Versuche anstellen und viel schneller arbeiten liess, als mit allen bekannten, und die jedenfalls so genau war, als die besten der bisherigen. Es ist mir dieses mit Anwendung längst bekannter Mittel vollkommen gelungen, und es ist desshalb nicht die Neuheit, sondern lediglich die Zweckmässigkeit und leichte Ausführbarkeit des Verfahrens, welche auf das Interesse der Gelehrten und der Praktiker Anspruch haben dürften.

Meine Methode beruht wie alle übrigen auf der Absorption der Kohlensäure durch ätzende Alkalien, und setzt wie alle übrigen voraus, dass in der Luft keine andere freie Säure in bestimmbarer Menge zugegen sei. — Sollte eine solche zu entdecken sein, so müsste dieselbe eigens bestimmt werden. Es sind übrigens kaum Umstände denkbar, wo die Voraussetzung sich nicht statthaft erweisen könnte.

Als alkalische Flüssigkeit ziehe ich für den vorliegenden Fall das gewöhnliche Kalkwasser allen übrigen Mitteln vor. Der Gehalt desselben an Aetzkalk ist sehr gering und schwankt nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. Der Kalk sättigt die Säuren zu vollständig neutralen Salzen und bildet mit Kohlensäure eine unlösliche Verbindung, so dass die grössere oder geringere Trübung des Kalkwassers durch eine Luft bereits einen Anhaltspunkt für eine wenn auch nur sehr approximative Schätzung einem geübten Auge

darbieten kann. Der Gehalt eines Kalkwassers an Aetzkalk (CaO) ist mit grosser Leichtigkeit und Schärfe durch Titriren mit einer sehr verdünnten Säure von bekanntem stöchiometrischen Werthe zu ermitteln. Im Grade der Verdünnung der Säure liegt das Mittel, die Empfindlichkeit der Bestimmung bis zu beliebig kleinen Graden auszudehnen. Für meine Zwecke habe ich es genügend gefunden, eine Säure anzuwenden, deren Menge in 1 C.C. Flüssigkeit das stöchiometrische Aequivalent von 1 Milligrm. Kalk repräsentirt. Jede in Wasser lösliche Säure von bekannter Sättigungscapacität ist dazu brauchbar. Ich habe die Oxalsäure mehreren, die ich versuchte, vorgezogen, erstlich weil sie leicht rein zu erhalten ist, dann weil sie ein fester Körper ist, der bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft an Gewicht weder zu- noch abnimmt, und sich desshalb mit Leichtigkeit genau abwägen lässt. Sollte man von der Reinheit der zu verwendenden Oxalsäure nicht völlig überzeugt sein, so lässt sie sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Es ist am bequemsten, reine krystallisirte Säure ($C_2HO_4 + 2HO$) zu verwenden, welcher man durch Stehenlassen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das etwa adhärirende Wasser entzieht, wenn sie nicht ganz trocken sein sollte. Von solcher reiner krystallisirter Säure wägt man nun auf einer empfindlichen Wage mit einem justirten Grammengewicht 2,250 Grm. ab, und bringt sie in 1 Liter destillirtes Wasser von 12—16° C. Nach erfolgter Auflösung und Mischung ist die Probesäure zum Gebrauche fertig. Es ist nicht gut, sich grössere Mengen für länger als 8 Tage vorräthig zu bereiten, da die Lösungen stets nach einiger Zeit schimmlig werden. Ich habe das selbst bei so verdünnter Schwefelsäure mehrmals beobachtet. Um sich jeder Zeit schnell eine Probesäure mischen zu können, thut man am besten, sich in kleinen Gläsern die für 1 Liter Wasser abgewogenen Mengen (2,250 Grm.) der festen Säure vorräthig zu halten. Mit einem genauen Litermaass lässt sich dann innerhalb weniger Minuten die Probesäure fertig herstellen.

Eine Mohr'sche Bürette mit Quetschhahn, deren Theilung circa 50 C.C. umfasst und noch $\frac{1}{4}$ C.C. abzulesen ge-

stattet, wird mit der verdünnten Säure gefüllt, wenn man Kalkwasser auf seinen Gehalt an Aetzkalk untersuchen will. Die Bereitung des Kalkwassers geschieht auf gewöhnliche Weise. Man übergiesst gelöschten Kalk in einer grossen Flasche mit Wasser. Nach dem Sedimentiren giesst man das erste Kalkwasser, welches die etwa im Kalke befindlichen geringen Mengen von Kali oder Natron enthält, weg, und kann diese Operation noch ein paar Mal wiederholen. Wenn aber auch etwas Aetzkali oder Aetznatron neben dem Aetzkalke gelöst ist, so hat das nicht den mindesten Einfluss auf die Genauigkeit der Methode, da die Flüssigkeit nicht dazu bestimmt ist, Kalksalz zu liefern, sondern lediglich eine bekannte Menge Oxalsäure zu neutralisiren. Zu diesem Zwecke können sich alle fixen Alkalien nach Aequivalenten vertreten. Wenn sich das Kalkwasser in der grossen Flasche gesättigt und völlig geklärt hat, so giesst man dasselbe in Flaschen, die etwa ¼ Liter fassen, und deren Hals so weit ist, dass man den Körper von Saugpipetten für 30—45 C.C. einbringen kann, und verkorkt sie sorgfältig. In diesem Zustande kann das Kalkwasser Monate lang für den Gebrauch tauglich aufbewahrt werden: es zieht nur allmählich Kohlensäure an. Eine Flasche, welche am 6. December 1857 mit Kalkwasser gefüllt wurde, welches in 30 C.C. 38½ Milligrm. Aetzkalk enthielt, wurde in meinem Arbeitszimmer aufbewahrt und am 9. April 1858 geöffnet. Nach dieser Zeit zeigten 30 C.C. Kalkwasser noch einen Gehalt von 35½ Milligrm. Aetzkalk.

Was nun die wirkliche Bestimmung, der Alkalinität eines Kalkwassers anlangt, so wird sie am besten auf folgende Weise ausgeführt. Man hebt mit einer Saugpipette 30 C.C. Kalkwasser aus, und lässt sie in ein Medicinfläschchen von circa 3 Unzen (90 C.C.) Inhalt fliessen. Aus der Bürette lässt man nun die verdünnte Oxalsäure durch Oeffnen des Quetschhahns in das Kalkwasser fliessen. Um beiläufig die Mengen zu wissen, welche man zusetzen darf, ohne den Punkt der Neutralität zu überschreiten, dient die Erfahrung als Anhaltepunkt, dass in 30 C.C. Kalkwasser durchschnittlich nicht weniger als 34 und nicht mehr als 39 Milligrm. Aetzkalk enthalten sind. Man wird also

32 C.C. Oxalsäure auf einmal zusetzen können, ohne die alkalische Reaction des Kalkwassers aufzuheben. Von diesem Punkte an nähert man sich vorsichtig dem Punkte, wo die alkalische Reaction verschwindet und die saure noch nicht auftritt. Bevor man einen Tropfen zur Reaction aushebt, muss die Flüssigkeit jeder Zeit wohl umgeschüttelt werden.

Sollte der Punkt der Neutralisation durch einen zu grossen Zusatz von Säure überschritten sein, ohne dass man denselben auf ½ C.C. genau angeben könnte, so fügt man neuerdings 10 C.C. Kalkwässer mit einer kleinen Pipette zu, und nähert sich durch allmählichen Zusatz der Säure wieder dem Punkte des Verschwindens der alkalischen Reaction. Einige Uebung lässt an der Intensität der alkalischen Reaction eines Tropfens bald erkennen, ob man noch 2 oder 1 oder ½ C.C. Oxalsäure zusetzen soll. Ein zweiter Versuch lässt, falls man beim ersten nicht die grösste Genauigkeit erzielt zu haben fürchtet, diese sicher erreichen.

Es ist klar, dass die Genauigkeit der ganzen Bestimmung abhängig ist von der Schärfe, mit der sich das Verschwinden der alkalischen Reaction beobachten lässt. Anfangs richtete ich mein Augenmerk auf das Eintreten der sauren Reaction durch Röthung der Lakmustinctur. Das Mittel erwies sich aber so unzuverlässig, dass ich bei Bestimmung des Gehaltes von 30 C.C. ein und desselben Kalkwassers an Alkali auf 2 C.C. Oxalsäurelösung und darüber nicht sicher war. Ich wendete mich desshalb von der Beobachtung des Eintritts der sauren zu der des Verschwindens der alkalischen Reaction. Das Eintauchen kleiner Streifen von Curcumapapier gab mir viel übereinstimmendere Resultate. Dabei fiel mir jedoch auf, dass man von dem Punkte an, wo die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte, bis zu dem Punkte, wo sie auf Lakmuspapier zu reagiren begann, stets noch 4½—5 C.C. Oxalsäurelösung zusetzen konnte. Dieser todte Gang erschien mir zu verdächtig, um genaue Bestimmungen erwarten zu können. Ich hatte auch den Kalkgehalt von 100 C.C. Kalkwasser durch Fällung mit Oxalsäure und Ueberführung des

Niederschlags in schwefelsauren Kalk auf gewöhnliche Weise bestimmt, und wusste desshalb auch, wie viel Kalk ich mindestens in 30 C.C. Kalkwasser haben musste: es zeigte sich, dass ich mit der Titrirmethode stets um 1—2 Milligrm. zu wenig Kalk erhielt. Ich wusste nun, dass das blosse Eintauchen eines Curcumapapierstreifens den Punkt nicht mit Schärfe gab, wo die alkalische Reaction verschwindet. Ich hob nun mittelst eines Glasstabes einen Tropfen aus einem mit Oxalsäure so weit neutralisirten Kalkwasser, dass der eingetauchte Curcumapapierstreifen keine Reaction mehr anzeigte, heraus, und liess ihn auf ein grösseres Stück Curcumapapiers fallen. Dieser Tropfen wurde an seiner Peripherie von dem Papier eingesogen, und zeigte dabei noch einen lebhaft braunen Ring. Das Auflegen eines Tropfens einer alkalischen Flüssigkeit und das Einsaugen durch das Papier ist gleich zu achten einer beträchtlichen Concentrirung derselben. Alle alkalischen Theilchen des Tropfens vertheilen sich lediglich durch seine peripherische Linie ins Papier. Da der Farbstoff der Curcuma, ebenso seine Verbindung mit Kalk, im Wasser fast unlöslich ist, so concentrirt sich die alkalische Wirkung eines Tropfens zuletzt in einer Linie, in der Peripherie, durch welche fast seine ganze Masse gehen muss, ehe sie sich im Papier verbreiten kann. Diese Concentrirung der alkalischen Reaction in der Peripherie eines Tropfens gestattet nun eine hinlänglich scharfe Beobachtung. Wenn man mit dem Zusatz der Oxalsäure zu 30 C.C. Kalkwasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gegangen ist, und giebt zu der neutralisirten Flüssigkeit nur 4—5 Tropfen Kalkwasser, so zeigt ein Tropfen des Gemenges bereits wieder eine sehr sichtbare alkalische Reaction. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass sich die Wirkung eines Zusatzes von $\frac{1}{4}$ C.C. Oxalsäurelösung, mithin $\frac{1}{4}$ Milligrm. Kalk, noch beobachten lässt. Es dürfte unbestreitbar sein, dass man sehr geringe Mengen aller Säuren von bekannter Zusammensetzung durch Neutralisiren mit Kalkwasser bestimmen kann, dessen alkalisches Aequivalent man vorher durch Titrirung mit einer Oxalrelösung von bekanntem Gehalte ermittelt hat. Es

lassen sich für die Ermittelung des grösseren oder geringeren Gehaltes von Weinen, Essigen und von Bier leicht Methoden auf dieser Basis construiren. Da die Reaction sehr empfindlich ist, so verdünnt man namentlich saure Weine und Essige mit einem mehrfachen Volumen von Wasser. Bei den Bieren kann man den Gehalt an Kohlensäure und an anderen Säuren bestimmen, wenn man zwei Versuche macht, wo man bei einem das Getränk durch Kochen von Kohlensäure befreit, und was dabei verdunstet wieder durch Wasser ersetzt. Um was gekochtes Bier weniger Kalk neutralisirt als frisches, das kann man als Kohlensäure annehmen.

Da Kalkwasser die Kohlensäure der Luft mit Begierde absorbirt; so wird sich der Gehalt der letzteren an diesem Gase in einem gemessenen Volumen leicht ermitteln lassen. Bereits vor vielen Jahren hat Watson (dies. Journ. VI, 75) eine ähnliche Methode angewendet, die aber bald in gänzliche Vergessenheit gekommen zu sein scheint. Meines Wissens geschah derselben in neuerer Zeit nirgends Erwähnung, und ich selbst wurde erst darauf aufmerksam, als ich nach Feststellung meiner Methode die Literatur dieses Jahrhunderts über den betreffenden Gegenstand durchging, und fand, dass ich wesentlich eine ähnliche Methode wie Watson angewandt und nur unserem gegenwärtigen Standpunkte entsprechend verbessert und die in ihr liegenden Fehlerquellen vermieden hatte.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft wird nach meiner Erfahrung am besten auf folgende Weise ausgeführt. Zuvörderst waren dafür Anhaltspunkte zu gewinnen, welches Volum Luft zu einer Bestimmung erforderlich ist. Es zeigte sich, dass man je nach dem Gehalte der Luft an Kohlensäure mit verschiedenen Mengen Luft ausreicht. Da in allen der atmosphärischen Luft nicht ganz frei zugänglichen Räumen der Kohlensäuregehalt grösser sein wird, als in dieser, so kann man das Volumen, welches zur Bestimmung der Kohlensäure in der freien Luft ausreicht, als Maximum betrachten. Ich habe gefunden, dass ein Volum von circa 6 Liter Luft hinreichend ist, um Resultate zu erhalten, welche mit den nach unseren bisheri-

gen anerkannt besten Methoden vollkommen übereinstimmen. — Mit dem Wachsen des Kohlensäuregehaltes kann das der Untersuchung zu unterwerfende Luftvolumen abnehmen. Wenn für eine Luft von 5 Zehntausendtheilen Kohlensäuregehalt 6 Liter ausreichend sind, so werden für eine Luft von 5 Tausendth, 0,6 Liter hinreichend sein. Ich habe bisher für die Luft stark bewohnter Räume meist Flaschen von 3 Liter Inhalt, und für die freie Luft oder für die Luft sehr wenig bewohnter oder stark ventilirter Räume Flaschen von circa 6 Liter Inhalt benutzt. — Ich wählte dazu Glaskolben oder Wasserflaschen mit einem so weiten Halse, dass eine längliche, 45 C.C. fassende Saugpipette bequem eingeführt werden konnte. Der Rand des Halses wurde horizontal abgeschliffen, und der Inhalt der Flasche bis auf ein Paar C.C. genau durch Füllen mit Wasser ermittelt. Eine Kalibrirung kann man durch Messen, eine andere durch Wägen des Wassers ausführen, wozu eine Wage gehört, welche bei einer Belastung von 6 Kilogrm. noch 1 Grm. sicher angiebt. Die Anzahl von C.C., welche den Inhalt der Flasche ausdrücken, wird mit Diamant auf die Flasche geschrieben. Diese Zahl kann zugleich als Unterscheidungsmerkmal für mehrere Flaschen dienen, da es kaum vorkommen wird, dass selbst unter 20 Flaschen 2 die gleiche Anzahl von C.C. fassen.

Vor Anwendung zur Kohlensäurebestimmung müssen die Flaschen inwendig ganz trocken sein. Man trocknet sie in einem Sandbade oder auf einem Ofen, und beschleunigt die Verdunstung des Wassers in den so erwärmten Flaschen durch öfteres Einblasen von Luft mittelst eines kleinen Handblasebalges. Die getrockneten Flaschen stellt man an den Platz, wo man die Luft untersuchen will, damit das Glas die Temperatur der zu untersuchenden Luft annehme. Ueber die Flasche stellt man ein Thermometer. Sobald sich die Temperatur constant zeigt, kann man damit beginnen, die Flasche mit Luft zu füllen. Hierzu bedient man sich eines kleinen Handblasebalges, über dessen Ventilöffnung ein Messingrohr vom Durchmesser des Ventils befestigt ist, um die Luft an einer beliebig bestimmten Stelle einsaugen zu können. Die Düse des Blasebalges

verbindet man mit einem Kautschukrohre, und dieses mit einem Glasrohre, welches weiter ist, als die Oeffnung der Düse, und bis auf den Grund der Flasche reicht. Um von der Zerbrechlichkeit des Glases nichts befürchten zu müssen, thut man gut, das Ende des Glasrohres, welches auf dem Grunde der Flasche aufsteht, mit einem kleinen Stück Kautschukrohr zu umgeben. Das Volumen eines Blasebalgstosses muss man beiläufig kennen, um annähernd bemessen zu können, wie viel Luft man durch 10 oder 20 Stösse in die Flasche schafft. Man bläst die Luft unter eine mit Wasser gefüllte graduirte Glocke, welche in einer pneumatischen Wanne steht, und misst mehrmals das Volumen der eingeblasenen Luft. Der Blasebalg, dessen ich mich bediene, fördert nahezu ½ Liter bei jedem Stosse. Wenn ich eine Flasche von 6 Liter Inhalt zu füllen habe, mache ich in der Regel 60 Stösse mit dem Blasebalge, wodurch ich circa 30 Liter oder das 5fache des Inhalts der Flasche in diese treibe. Bei einer Flasche von 3 Liter Inhalt mache ich 30 Stösse.

Sobald man sich auf diese Weise versichert hat, dass alle ursprünglich in der Flasche enthaltene Luft ausgetrieben und durch solche, die man untersuchen will, ersetzt ist, bringt man 45 C.C. Kalkwasser in die Flasche und verschliesst sie luftdicht. Das Kalkwasser saugt man mittelst einer eigens für dieses Volumen verfertigten und genau geaichten Pipette an, hält diese in die Flasche und lässt sie nicht zu hoch über dem Boden der Flasche ausfliessen. Das Kalkwasser verdrängt natürlich sein gleiches Volum Luft, welches in Abzug zu bringen ist. Sollte die Pipette vor dem Aufsaugen des Kalkwassers nicht ganz trocken gewesen sein, so spült man sie zuvor mit dem dazu bestimmten Kalkwasser aus. Der Verschluss der Flaschen oder Kolben geschieht mit eng anschliessenden, übergreifenden Deckeln oder Kappen von vulkanisirtem Kautschuk. Diese können einen Tubulus haben oder nicht.

Haben sie einen Tubulus, so wie man sie gegenwärtig häufig statt der durchbohrten Korke bei Gasentwickelungsflaschen anwendet, so bleibt während des Aufsetzens der Kappe der Tubulus verschlossen, damit die Luft im Innern

der Flasche mit der äusseren communiciren kann. Sobald die Kappe aber fest sitzt, verschliesst man den Tubulus mit einem massiven Glasstabe oder einer an den Enden zugeschmolzenen Glasröhre, dass sie das Lichte des Tubulus ganz luftdicht ausfüllt. Hat die Kautschukkappe keinen Tubulus, so legt man während des Aufsetzens an den Hals des Kolbens ein kleines rundes Stäbchen, dass es so viel Zwischenraum zwischen Kautschuk und Glas erhalte, um keine Compression der Luft in Folge des Aufsetzens und Anziehens der Kappe eintreten zu lassen. Sobald die Kappe festsitzt, zieht man das Stäbchen heraus. Man bemerkt nun Thermometer- und Barometerstand, um das in der Flasche eingeschlossene Luftvolum auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reduciren zu können.

Nun bringt man die Flasche in eine fast horizontale Lage und schwenkt sie so, dass das Kalkwasser den grössten Theil der Wandungen des Glases benetzt. — Diese Bewegungen wiederholt man zeitweise, und inzwischen ermittelt man den Gehalt des Kalkwassers an Aetzkalk oder überhaupt dessen alkalisches Aequivalent. — Bei einem grösseren Gehalt der Luft an Kohlensäure als 1 pro Mille, kann man nach einer halben Stunde bereits zur Untersuchung des Kalkwassers in der Flasche schreiten, bei einem Gehalt wie der der atmosphärischen Luft kann man 2 Stunden als Grenze annehmen. Es ist nicht gut, viel länger mit der Untersuchung zu warten, da bei der geringsten Mangelhaftigkeit des Verschlusses eine beständige Vermehrung der Kohlensäure in der Flasche durch Diffusion erfolgt. — Ist aber ein vollständiger Verschluss vorhanden, so erhält man nach 24 Stunden noch dieselben Resultate, wie nach 2 Stunden. Ich habe auch einige Flaschen benutzt, welche mit genau eingeschliffenen Glasstöpseln verschlossen werden, die mit etwas Talg eingerieben sehr gut schliessen. Da aber vulkanisirter Kautschuk gleichfalls sehr dicht schliesst und in der Anwendung viele Bequemlichkeiten darbietet, so ziehe ich diesen Verschluss vor.

Ist die Absorption der Kohlensäure beendigt, was man durch fleissiges Schwenken des Kalkwassers beschleunigen

kann, so wird durch Titriren mit der nämlichen Säure, mit welcher man den Gehalt der 30 C.C. frischen Kalkwassers ermittelt hat, auch die Alkalinität von 30 C.C. des zur Absorption der Kohlensäure verwendeten Kalkwassers bestimmt. Zu diesem Behufe giesst man das Kalkwasser aus der Flasche in ein enges Becherglas. Um dasjenige, was an den Wänden etc. hängen bleibt, nicht sammeln zu müssen, wendet man zur Absorption 45 C.C. an, untersucht deren nur 30 und berechnet daraus den Gehalt der übrigen 15 C.C. Man erhält so viel Kalkwasser in das Becherglas, dass man einige C.C. auch zum Ausspülen der 30 C.C. haltenden Pipette verwenden kann. Die in der Luft des Zimmers, wo man die Untersuchung vornimmt, enthaltene Kohlensäure kann das Resultat nicht alteriren, wenn man das Becherglas ruhig stehen lässt, und mit der Pipette die Flüssigkeit vom Grunde des Glases ansaugt. Es kann dann das Wasser höchstens in der obersten Schicht etwas Kohlensäure anziehen, welche aber nicht mehr in die Pipette gesogen wird. Man lässt die 30 C.C. Kalkwasser wie oben in ein Medicinfläschchen laufen, und neutralisirt mit der verdünnten Oxalsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ganz so, wie beim frischen Kalkwasser. Wie viele C.C. Säure man jetzt weniger braucht, so viele Milligrm. Kalk wurden von Kohlensäure neutralisirt. — Da mit 14 Gewichtstheilen Kalk sich genau 11 Gewichtstheile Kohlensäure verbinden, so hat man nun alle Anhaltspunkte zur Berechnung der Kohlensäure in dem in der Flasche eingeschlossenen Luftvolumen. Einige Beispiele werden die ganze Methode, deren Beschreibung viel umständlicher ist, als deren Ausführung, für jeden Chemiker leicht fasslich machen.

1) *Luft aus dem Freien.*

Volumen der Flasche 6140 C.C., mithin nach Abzug der 45 C.C. Kalkwasser 6095.

Temperatur der Luft —1° C.

Barometerstand 732 Mm.

Volumen der eingeschlossenen Luft auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand reducirt 5891 C.C.

30 C.C. des verwendeten Kalkwassers erforderten 38,7 C.C. Oxalsäurelösung.

30 C.C. Kalkwasser erforderten nach Absorption der Kohlensäure 34,2 C.C. Oxalsäurelösung, mithin um 4,5 C.C. weniger, so dass 4,5 Milligrm. Kalk durch Kohlensäure gesättigt waren. In den nicht untersuchten 15 C.C. des gebrauchten Kalkwassers sind mithin noch ferner 2,2 Milligrm. Kalk durch Kohlensäure neutralisirt worden. In den 5891 C.C. Luft war mithin so viel Kohlensäure, dass sie 6,7 Milligrm. Kalk neutralisirte. Dazu sind 5,3 Milligrm. Kohlensäure erforderlich. 1 Milligrm. Kohlensäure ist in Gasform bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 0,503 C.C., und somit waren in diesem Falle in 5891 C.C. 2,6659 C.C. oder 0,452 pro Mille enthalten.

2) *Luft aus einem schlecht gelüfteten Arbeitszimmer.*

Volumen der Flasche 3430 C.C., nach Abzug von 45 C.C. Kalkwasser 3385 C.C.

Temperatur 17° C.

Barometerstand 709 Mm.

Reducirtes Volumen 2974 C.C.

Gehalt des Kalkwassers: in 30 C.C. 37 Milligrm. Aetzkalk.

Von den zur Absorption der Kohlensäure in die Flasche gebrachten 45 C.C. enthielten darnach 30 C.C. nur noch 27 Milligrm. Aetzkalk. Es sind somit von 37 Milligrm. Aetzkalk in 30 C.C. Kalkwasser 10 Milligrm. durch die Kohlensäure der Luft in der Flasche gesättigt worden. Für die nicht untersuchten 15 C.C. des gebrauchten Kalkwassers kommen desshalb noch 5 Milligrm. Kalk in Rechnung, welche von der Kohlensäure derselben Luft gesättigt worden sind. In dem reducirten Luftvolum von 2974 C.C. war somit so viel Kohlensäure, dass 15 Milligrm. Aetzkalk davon gesättigt wurden. Diese erfordern zur Sättigung 11,7 Milligrm. Kohlensäure, was 5,8851 C.C. entspricht, wonach in 1000 Volumtheilen dieser Luft 1,97 Volumth. Kohlensäure enthalten waren.

Ist der Kohlensäuregehalt einer Luft so bedeutend, dass der in 45 C.C. enthaltene Aetzkalk bis auf sehr wenig

gesättigt wird, so thut man gut, eine zweite Probe zu machen, und entweder das doppelte Volum Kalkwasser, oder nur die Hälfte Luft, d. i. eine in Verhältniss kleinere Flasche zu nehmen. — In jenen Fällen, wo man eine Wiederholung der Beobachtung nicht leicht erwarten kann, füllt man desshalb mehrere Flaschen mit Luft, die man einzeln mit verschiedenen Mengen Kalkwasser versieht. — Als Anhaltepunkte kann man sich merken, dass bei Flaschen, die circa 3 Liter fassen, 45 C.C. Kalkwasser genügen bis zu einem Gehalt der Luft von 5 pro Mille Kohlensäure. Für eben so viel Luft genügt die doppelte Menge Kalkwasser von 90 C.C. bis zu einem Kohlensäuregehalt der Luft von 2½ p.C. — Bei doppeltem Volum Luft, d. i. bei nochmals so grossen Flaschen, hat man selbstverständlich das Kalkwasser in gleichem Verhältnisse zu vermehren.

Um zu erfahren, ob die Resultate bei verschiedenem Volum der auf Kohlensäure untersuchten Luft zusammenstimmen oder nicht, wurde eine Flasche von 3425 C.C. und eine andere von 15115 C.C. Inhalt (mithin mehr als vier Mal so gross) mit Zimmerluft gefüllt, In die kleine Flasche wurden 45 C.C., in die grosse 130 C.C. Kalkwasser gebracht. Nach einstündigem fleissigen Schütteln wurde das Kalkwasser aus beiden Flaschen untersucht. Durch die Kohlensäure in der kleinen Flasche, deren reducirtes Volum 3009 C.C. betrug, waren 4,7 Milligrm. Aetzkalk, durch die in der grossen, deren reducirtes Volum 13282 entspricht, 21,7 Milligrm. Aetzkalk neutralisirt worden, wodurch sich der Kohlensäuregehalt aus dem kleinen Volum zu 0,61 pro Mille, und aus dem grösseren Volum zu 0,64 p. M. ergiebt.

Obwohl man aus diesem Grad der Uebereinstimmung einen ziemlich sicheren Schluss auf die Genauigkeit und Schärfe der Methode machen könnte, so hielt ich es doch für nothwendig, dieselbe noch weiter zu controliren. In dieser Beziehung war es für mich von grossem Werthe, dass bereits eine Methode vorlag, die wenn auch umständlich, aber auf ihre absolute Genauigkeit controlirt war, Prof. Hlasiwetz in Innsbruck hat sich mit diesem Gegenstande einlässig befasst. Er veranlasste einen seiner Schüler, Dr. v. Gilm, die Methode, welche im Aprilhefte 1857 der

Sitzungsber. der mathemat. naturwissensch. Classe der Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien (Bd. XXIV, p. 279) beschrieben ist, und in ihren Grundzügen von Mohr herrührt, auszuarbeiten und durch bekannte Mengen Kohlensäure in der Luft auf die Genauigkeit ihrer Angaben zu controliren. Es ergab sich, dass die Methode in der That auf grosse Genauigkeit Anspruch machen kann.

Ich stellte nun vergleichende Versuche an.

I.

Nach der Methode von Gilm wurden 25910 C.C. Zimmerluft (auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand reducirt) aspirirt. Es wurden 0,195 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, was 0,037 Grm. Kohlensäure entspricht. Hiernach waren in 1000 Volumtheilen Luft 0,741 Kohlensäure enthalten. Die Aspiration dauerte 5 Stunden.

Nach Abfluss der ersten Hälfte dieser Zeit füllte ich eine Flasche von 6140 C.C. Inhalt mit dieser Zimmerluft. Das reducirte Volum war 5569 C.C. Es wurden 10,5 Milligrm. Aetzkalk neutralisirt, was 8,2 Milligrm. Kohlensäure und 4,1246 C.C. entspricht. Nach meiner Methode ergab sich somit ein Kohlensäuregehalt in 1000 Th. von 0,740.

II.

In einem zweiten Falle ergab die Methode von Gilm 0,633 pro Mille Kohlensäure, während ich nach der meinigen 0,611 erhielt.

III.

In einem dritten Falle, wo die Luft aus dem Freien genommen wurde, ergab die Aspiration 0,409 pro Mille, während meine Methode 0,452 pro Mille Kohlensäure ergab. Hier ist die Differenz etwas grösser, aber sie kann möglicherweise durch einen Wechsel im Kohlensäuregehalt der Luft selbst veranlasst sein, denn nach der Aspirationsmethode erhält man nur den mittleren Kohlensäuregehalt aus einem längeren Zeitraum (5—6 Stunden), während meine Methode denselben gerade zu einer bestimmten Zeit angiebt. Jedenfalls aber ersieht man, dass meine Methode

eben so gute Resultate giebt, wie alle übrigen. Sie hat aber vor allen übrigen den grossen Vortheil der leichten Ausführbarkeit, und dass sie gestattet, die Luft in beliebig kleinen Zeitabschnitten und an beliebigen Stellen ein und desselben Raumes zu untersuchen, z. B. am Fussboden und an der Decke eines Zimmers. Ich hege die volle Ueberzeugung, dass sie sich sogar als meteorologisches Instrument zur regelmässigen Beobachtung des Kohlensäuregehalts der freien Atmosphäre eignen wird. — Es wäre gewiss nicht ohne Interesse, den Kohlensäuregehalt der freien Atmosphäre ein ganzes Jahr hindurch mit täglichen oder selbst halbtäglichen Beobachtungen zu verfolgen. Die Zeit, welche meine Methode zur Ausführung von Seiten eines wissenschaftlichen Experimentators erheischt, kann nicht auf mehr als ½ Stunde angeschlagen werden, alles Uebrige (Reinigen, Trocknen der Flaschen etc.) kann man durch jeden Diener verrichten lassen.

Nachschrift.

In der ausführlichen Beschreibung seines neuen Respirations-Apparates (dies. Journ. LXXXII, 40) in den Abhandl. der Königl. bayer. Akad. der Wissensch., II. Cl., IX. Bd., II. Abth., München 1861, Verlag der Akad. (auch besonders abgedruckt) theilt Herr Prof. Pettenkofer mit, dass er gegenwärtig mit grossem Vortheil statt des Kalkwassers sich des Barytwassers zur Kohlensäurebestimmung bedient.

Wir lassen die betreffende Stelle, als Nachtrag zu der vorstehenden und der in dies. Journ. LXXXII, 32 abgedruckten Abhandlung über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser, hier folgen:

Titrirung des Barytwassers.

Anfänglich habe ich mich zur Absorption der Kohlensäure des Kalkwassers bedient. Das Kalkwasser kann wegen der geringen Löslichkeit des Kalkhydrats auf 1 C.C. nicht viel mehr als 1 Milligrm. Kohlensäure sättigen, wäh-

rend bei längerer Dauer des Versuchs und grösseren Mengen Kohlensäure eine grössere Stärke sehr wünschenswerth wäre, um die Anwendung zu grosser Volumen Flüssigkeit zu vermeiden. Dann ist der entstehende kohlensaure Kalk anfangs immer amorph, in diesem Zustande in Wasser löslich und reagirt alkalisch, wie die einfach-kohlensauren Alkalien. Erst wenn er krystallinisch geworden ist, verliert er die Löslichkeit in Wasser und mit dieser die alkalische Reaction (dies. Journ. LXXXII, 34). Bei einem grösseren Ueberschuss von Aetzkalk bleibt der kohlensaure Kalk länger amorph und im Kalkwasser gelöst als in einem schwachen Kalkwasser. Aus diesen Gründen habe ich das Kalkwasser für immer gegen Barytwasser vertauscht. Es hat sich ferner ergeben, dass gleiche Aequivalente Baryt und Kalk ungleich stark auf Curcumapapier reagiren, Baryt stärker als Kalk. Es ist überhaupt merkwürdig, dass sowohl in der Reihe der Alkalien als der alkalischen Erden manche Eigenschaften mit der Grösse der Aequivalente wachsen. Wenn man in gleichen Mengen Wasser äquivalente Mengen Kali- und Natronhydrat löst, so ist die Kalilösung eine schärfer wirkende Lauge als die Natronlösung, bräunt Curcumapapier intensiver etc., obwohl beide durch gleiche Mengen Säure neutralisirt werden. Ganz analog sind auch die physiologischen Wirkungen der Salze, z. B. von Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorbaryum, von Jodnatrium und Jodkalium etc.

Zur Bereitung verschieden starker Barytwasser hält man sich entweder gesättigtes Barytwasser oder krystallinisches Barythydrat vorräthig. Für einen 24stünd. Versuch bringe ich in die langen Röhren (d. J. LXXXII, 43) ein Barytwasser, von welchem 30 C.C. etwa 90 Milligrm. Kohlensäure zur Sättigung brauchen, und in die kurzen Röhren eins, von welchem 30 C.C. etwa 30 Milligrm. Kohlensäure fordern. Solche Stärken erhält man, wenn man im ersteren Falle auf 1 Liter destillirtes Wasser 21 Grm. Barythydrat nimmt. Man thut gut, die Barytwassermischungen in Flaschen aufzubewahren, aus denen es mit genau calibrirten Saugpipetten aus einem Heberrohre mit Quetschhahn ausgesogen werden kann, während die dafür eintretende Luft über Bimstein

geht, der zur Absorption der Kohlensäure mit concentrirter Kalilauge befeuchtet ist. Der Gehalt ändert sich dann nur sehr allmählich. Um das Barytwasser zu titriren dient eine verdünnte Oxalsäure, welche in 1 Liter Wasser 2,8636 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure enthält, die nicht verwittert sein, aber auch kein freies Wasser enthalten darf. Ersteres erkennt man mit einer Lupe, gegen Letzteres sichert man sich, indem man sie ein paar Stunden über Schwefelsäure stellt. Es ist nicht gut, sich einen zu grossen Vorrath der Lösung zu machen, da eine so verdünnte Oxalsäure leicht schimmelt. 1 C.C. dieser Lösung entspricht genau 1 Mgrm. Kohlensäure, und wenn man weiss, wie viele C.C. dieser Oxalsäurelösung man zum Neutralisiren eines Barytwassers gebraucht, so weiss man auch, wie viele Milligrm. Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte.

Man misst 30 C.C. Barytwasser in ein Glaskölbchen und lässt aus einer in $\frac{1}{8}$ C.C. getheilten und genau controlirten Mohr'schen Messröhre mit Quetschhahn und Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäure allmählich zufliessen, die Flüssigkeit zeitweise gut schüttelnd, während man die Oeffnung des Kölbchens mit dem Daumen verschliesst.

Den Index bei der Titrirung bildet das Verschwinden der alkalischen Reaction auf Curcumapapier. Das hierfür taugliche Curcumapapier muss mit kalkfreiem, ungeleimten, schwedischen Filtrirpapier und Curcumatinctur gemacht werden. Der zur Bereitung der Curcumatinctur verwendete Weingeist muss ganz säurefrei sein. Das frische, nasse Curcumapapier muss in einem dunkeln Raum oder bei Nacht getrocknet und vor directem Lichte geschützt aufbewahrt werden. Es darf keine zu dunkle Farbe haben, es soll citrongelb sein.

Wenn der grösste Theil des Baryts neutralisirt, und nur noch äusserst geringe Mengen vorhanden sind, so dass ein eingetauchtes Curcumapier keine Bräunung mehr zeigt, so bildet sich noch ein brauner Ring, wenn man einen Tropfen Flüssigkeit mit einem Glasstabe aufhebt und auf Curcumapapier legt. Der Tropfen wird von seiner Peripherie aus vom Papier eingesogen, seine ganze alkalische Wirkung concentrirt sich desshalb in der Peripherie. Das

Zustandekommen dieses Ringes ist so deutlich und empfindlich, dass man die Wirkung von $\frac{1}{10}$ C.C. Oxalsäurelösung, d. i. von $\frac{1}{10}$ Milligrm. Kohlensäure, noch mit aller Bestimmtheit sehen kann. Gegen das Ende der Neutralisation darf man die Tropfen natürlich nicht zu klein nehmen. Um auf $\frac{1}{10}$ C.C. Flüssigkeit sicher einstellen zu können, ist der Erdmann'sche Schwimmer in der Messröhre unentbehrlich.

Kennt man den Gehalt eines Barytwassers noch nicht annähernd, so prüft man zuerst eine kleine Menge z. B. von 5 C.C. Damit findet man annähernd den Gehalt auch für 30 C.C. und untersucht nun diese genauer. Man nähert sich dem wahrscheinlichen Gehalte sofort bis auf 1 oder $\frac{1}{2}$ C.C. Oxalsäure, ehe man einen Tropfen zur Probe aushebt; dann titrirt man fertig, indem man je nach der Stärke der noch sichtbaren alkalischen Reaction, die man bald richtig schätzen lernt, mit $\frac{1}{5}$, zuletzt mit $\frac{1}{10}$ C.C. vorwärts geht. Zur Controle nimmt man dann abermals 30 C.C. desselben Barytwassers; zur scharfen Bestimmung dieser Probe giebt die vorausgegangene Bestimmung eine sehr sichere Unterlage. Zwei solche Proben von 30 C.C. Barytwasser stimmen stets auf $\frac{1}{10}$ C.C. Oxalsäurelösung, d. i. auf $\frac{1}{10}$ Milligrm. Kohlensäure, genau überein, vorausgesetzt, dass nicht bei der ersten Probe zu viele Tropfen weggenommen worden sind, so lange die Flüssigkeit noch sehr alkalisch war: in einem solchen Falle giebt dann die zweite Probe stets einen entsprechend höheren Gehalt, der als der richtige anzunehmen ist.

Die Methode gewährt somit jedenfalls eine Sicherheit, die von keiner Wage mehr zu erwarten wäre. Hat man für 30 C.C. Barytwasser 90 C.C. Oxalsäurelösung oder 90 Milligrm. Kohlensäure nöthig, so findet man also noch $\frac{1}{900}$. Um was nach beendigtem Versuche eine bekannte Menge Barytwasser weniger Oxalsäure zum Neutralisiren braucht, um das ist es bereits von Kohlensäure aus der durchgeströmten Luft neutralisirt worden.

Da diese alkalische Reaction so sehr empfindlich ist, so ist mit aller Sorgfalt darauf zu achten, dass weder an den Glaskolben, noch an Glasstäben, noch an der Hand,

noch in der Luft alkalisch reagirende Stoffe sich befinden. In einem Zimmer, in dem starker Tabakrauch ist, ist es schlechterdings unmöglich Barytwasser richtig zu titriren, da das kohlensaure Ammoniak des Tabakrauchs merkliche Fehler verursacht. Manchmal beobachtet man auch, dass alkalische Staubtheilchen (z. B. Holzasche) sich in der Luft oder auf dem Papiere befinden, indem innerhalb der Wirkungssphäre eines Tropfens alkalisch reagirende Punkte sichtbar werden, ohne dass in der Peripherie desselben ein zusammenhängender Ring entsteht.

Sehr ist auch darauf zu achten, dass das Barytwasser keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalte, die geringsten Mengen davon machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen zu oxalsaurem Kalk oder Baryt und kohlensaurem Kali oder Natron. Sobald desshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist, — und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist — reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit in Einem fort alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures. Die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures Alkali verwandelt. Man erkennt diese Fälle leicht daran, dass eine Spur alkalische Reaction nach mehrmaligem Zusatz von Oxalsäure immer wieder auftritt, ohne schwächer zu werden. Wenn man ein Barytwasser auf einen etwaigen Gehalt an Aetzkali etc. prüfen will, ermittelt man dessen Gehalt an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas präcipitirten reinen kohlensauren Baryt zusetzt. Die zweite Probe darf nicht mehr Oxalsäure zur Neutralisation erfordern als die erste. Erfordert sie mehr, so ist eine Spur ätzendes Alkali vorhan-

den. Glücklicherweise ist diesem Uebelstande dann auch leicht zu begegnen, man setzt einem solchen Barytwasser etwas Chlorbaryum zu, es bildet sich Aetzbaryt und eine entsprechende Menge Chlormetall des Alkali, welches die Reaction nicht weiter stört. Um zu zeigen, wie empfindlich die geringsten Mengen ätzender oder kohlensaurer Alkalien wirken, diene folgender Fall. Prof. Dr. Voit und ich haben eine grosse Reihe demnächst erscheinender Untersuchungen über die Respiration des Hundes gemeinschaftlich ausgeführt, und haben uns bei den Titrirungen stets gegenseitig controlirt. Ich hatte eben eine Probe Barytwasser titrirt, welches zu einem Versuche gedient hatte, das also kohlensauren Baryt suspendirt enthielt. Voit machte zur Controle eine zweite Probe von dem nämlichen Barytwasser, konnte aber am Ende eine sehr schwache alkalische Reaction, die sonst auf 1 oder 2 Zehntel-C.C. Oxalsäure verschwand, nicht mehr zum Verschwinden oder auch nur zum Abnehmen bringen, nachdem er schon viel mehr Oxalsäure verbraucht hatte als ich. Er hatte zuvor mit Kalilauge gearbeitet, und es blieb, obwohl er sich sorgfältig die Hände gewaschen hatte, an der Haut des Daumens, womit man die Mündung des Probekölbchens beim Schütteln und Mischen der Flüssigkeit verschliesst, doch so viel Kali haftend, dass es genügte, die alkalische Reaction nicht mehr verschwinden zu lassen, was aber nach Zusatz von etwas Chlorbaryum auf $\frac{1}{10}$ C.C. Oxalsäure gelang. Eine dritte Probe, die wieder ich machte, stimmte auch wieder vollständig mit der von mir gemachten ersten Probe überein.

XX.
Notizen.

1) Meteorit von Guernsey.

Am 1. Mai 1860 ist in der Grafschaft Guernsey, Staat Ohio, ein Meteorsteinfall unter den bekannten Erscheinungen

von vielen Leuten beobachtet worden, worüber J. L. Smith (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXXI. No. 91. p. 87) mit Angabe sehr genauer Daten berichtet. Die Temperatur, mit welcher die mehr als 30 Stücke zur Erde gelangten, war so niedrig, selbst bei einigen der grössten, dass trockne Blätter durch dieselben nicht verändert waren. Ihr Gewicht schwankt bei 24 zwischen 103 Pfd. und ½ Pfd.

Das Ansehen von 15 Stück, welche dem Verf. zu Gesicht kamen, war das unregelmässige gewöhnliche der Meteoriten. Sie hatten alle eine scharf begrenzte schwarze Rinde und innen einen grauen körnigen Kern, der metallische Theilchen enthielt. Am ähnlichsten sind sie dem Meteorstein von Jekaterinoslav (1825 gefallen), von Slobodka (1818) und einigen anderen.

Das spec. Gew. einiger war 3,550. Sie enthielten in 100 Th.:

10,7 nickelhaltiges Eisen = { 8,70 Eisen. 1,24 Nickel. 0,042 Kobalt. 0,001 Phosphor. 0,108 Schwefel. }

89,3 erdige Mineralien, welche aus
63,7 in Salzsäure löslichen
36,3 in Salzsäure unlöslichen
Bestandtheilen zusammengesetzt waren.

Die erdigen Bestandtheile in Summa enthielten in 100 Th.:

Kieselsäure	47,30
Eisenoxyd	28,03
Thonerde	0,31
Magnesia	24,53
Kalk	0,02
Alkalien	1,04

Daraus berechnet der Verf. als Gesammtzusammensetzung des Meteorits:

Nickeleisen	10,690
Schreibersit	0,005
Magnetkies	0,005
Olivin	56,884
Pyroxen	32,416

In Bezug auf die den Fall von Meteoriten begleitenden Erscheinungen, hegt der Verf. abweichende Ansichten, welche er später motiviren will. Sie bestehen in Folgendem:

1) Das Leuchten der Meteorsteine hat seine Ursache nicht im Glühen derselben, sondern in elektrischen Entladungen oder anderen Phänomenen.

2) Das Geräusch während des Falls ist nicht durch die Explosion einer festen Masse veranlasst, sondern durch die Erschütterung der Atmosphäre in Folge der schnellen Bewegung oder durch elektrische Entladung.

3) Die einzelnen Steine sind nicht Bruchstücke eines grösseren, sondern einzelne kleine Aërolithen, die gruppenweis in unsere Atmosphäre gelangen.

4) Die schwarze Rinde ist nicht atmosphärischen Ursprungs, sondern war schon fertig gebildet, als die Meteoriten unsere Atmosphäre berührten.

---

2) Uranit von Autun und Chalkolith von Cornwall.

F. Pisani (*Compt. rend. t. LII, p.* 817) hat beide Mineralien aufs Neue analysirt und allen früheren Untersuchungen entgegen gefunden, dass sie verschiedenen Wassergehalt haben; auch sind dieselben nach neueren Messungen von Des Cloizeaux nicht isomorph, denn der Uranit krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, der Chalkolith in quadratischen Prismen.

Pisani's Resultate der Analysen sind folgende:

Uranit von Autun.

		Ohne Sand.	Sauerstoff.	Verhältniss.	Ber. nach d. Formel: $(CaO, (Ur_2O_3)_2)PO_5 + 12HO$.	
Phosphors.	13,40	14,0	7,8	5	Phosphors.	14,4
Uranoxyd	56,47	59,0	3,2	2	Uranoxyd	58,3
Kalk	5,60	5,8	1,6	1	Kalk	5,6
Wasser	20,00	21,2	18,9	12	Wasser	21,7
Sand	3,20	100,0				100,0
	98,67					

Chalkolith von Cornwall.

		Ohne Sand.	Sauerstoff.	Verhältniss.	Ber. nach d. Formel: $(CuO, (Ur_2O_3)_2)PO_5 + 8HO$.	
Phosphors.	14,00	14,4	8,1	5	Phosphors.	15,1
Uranoxyd	59,67	61,5	3,4	2	Uranoxyd	61,2
Kupferoxyd	8,50	8,6	1,7	1	Kupferoxyd	8,4
Wasser	15,00	15,5	13,8	8	Wasser	15,3
Sand	0,40	100,00				100,0
	97,57					

---

3) Ueber Aethylmilchsäure.

Durch die Einwirkung des Jodoforms auf Aethernatron hatte Dr. A. Butlerow neben Acrylsäure und anderen Producten auch eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$ erhalten, welche er *Valerolactinsäure* genannt hatte. Diese Säure ist nach genauerer Prüfung (Ann. der Chem. u. Pharm. CXVIII, 325) als identisch mit der Aethylmilchsäure erkannt worden, welche Würtz durch Einwirkung von Kali auf Milchsäurebiäthyläther zuerst darstellte.

Auf mehrfache Art hat der Verf. jene Identität erhärtet. Zuerst wurde die angebliche Valerolactinsäure mit Jodwasserstoffsäure (besser mit PJ_3 und wenig Wasser) behandelt, dabei schied sich Jodäthyl ab und der Rest bestand je nach der Menge des angewandten Jodwasserstoffs entweder aus Propionsäure oder aus Milchsäure. Die Zersetzung geht nämlich vor sich entweder so: $C_{10}H_{10}O_6 + HJ = C_4H_5J + C_6H_6O_6$, oder so: $C_{10}H_{10}O_6 + 3HJ = C_4H_5J + C_6H_6O_4 + 2\dot{H} + 2J$. Die Milchsäure wurde durch Analyse des Zinksalzes, die Propionsäure durch Analyse des Silbersalzes nachgewiesen.

Ferner wurde das Silbersalz der Valerolactinsäure mit Jodäthyl behandelt und das Product zeigte sich identisch mit Würtz's Milchsäurebiäthyläther in Geruch, Kochpunkt, Kalk- und Zinksalz.

Endlich wurde die nach Würtz bereitete äthylmilchsaure Kalkerde in Silbersalz umgewandelt, und dieses zeigte sich ganz gleich mit valerolactinsaurem Silber.

Der Verf. vermuthet, dass die Jodwasserstoffsäure ein allgemein anwendbares Mittel sein werde, um diejenigen

Gruppen zu erkennen, welche den nicht basischen Wasserstoff organischer Körper vertreten. So ist es z. B. nicht unwahrscheinlich, dass die Anissäure die Elemente des Methyls in sich enthält; in der That scheidet sich bei Behandlung derselben mit Jodwasserstoff Jodmethyl aus.

---

4) Bildung der Butylmilchsäure.

Diese zuerst von Würtz aus Amylglykol durch Salpetersäure dargestellte Säure hat Dr. A. Naumann auch durch Zersetzung der Monobrombuttersäure mit Alkalien gewonnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 115).

Die zu dieser Umwandlung erforderliche Brombuttersäure hat der Verf. auf ähnliche Weise wie v. Gorup-Besanez, Klincksieck und Naumann (dies. Journ. LXXXIV, 474) gewonnen, nur wählte er gleiche Atome der Substanzen und erhitzte blos bis 100°, während letztere zwei Atome Brom auf 1 At. Buttersäure nahmen und bis 150° erhitzten. In den Eigenschaften des Products zeigte sich der Unterschied, dass der Verf. seine bei 100° durch einen Kohlensäurestrom von Bromwasserstoff befreite Flüssigkeit bis 180° erhitzen konnte, ehe sie sich zersetzte, während die Erlanger Chemiker schon bei 160° Zersetzung beobachteten.

Durch Destillation konnte der Verf. die Brombuttersäure so wenig reinigen als durch Bindung derselben an Basen, denn letztere zersetzten sich stets beim Eindampfen. Daher versetzte er das durch die Einwirkung des Broms erhaltene Product, nachdem es zuvor mit Wasser geschüttelt war, mit überschüssiger Natronlauge, erhitzte längere Zeit im Wasserbade, fügte verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und schüttelte mit Aether. Dieser hinterliess beim Verdunsten einen braunen Syrup von Butylmilchsäure, welcher mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt das in weissen Krystallblättern ausscheidende Zinksalz lieferte. Man wusch dieses Salz mit kaltem Wasser aus und fand es aus $C_8H_7ZnO_6 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Es verliert seinen Wassergehalt (11,72 p.C.) bei 120° und ist dann im

höchsten Grade hygroskopisch. In kaltem Wasser und kochendem absoluten Alkohol löst es sich nur sehr wenig und in Aether gar nicht.

Durch Zersetzung der wässrigen Lösung des Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt man die *Butylmilchsäure* frei als einen schwach gelben Syrup, der über Schwefelsäure zu einer weissen Masse erstarrte. Diese hatte, abgerechnet 6 p.C. anhängenden Wassers, die Zusammensetzung $C_8H_8O_6$, war zerfliesslich, in Aether und absoluten Alkohol löslich und bei vorsichtigem Erhitzen vollständig flüchtig. Das entstehende Sublimat löst sich nicht sogleich in Wasser und ist entweder Anhydrid oder eine dem Lactid entsprechende Verbindung.

---

5) Ueber den Zucker aus Salicin, Amygdalin und Phloridzin.

Um zu ermitteln, in wie weit der bei der Zersetzung der Glukoside sich abscheidende Zucker in Uebereinstimmung mit Traubenzucker stehe oder davon verschieden sei, hat O. Schmidt einige Versuche über den aus Salicin, Amygdalin und Phloridzin resultirenden Zucker angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 92).

Zunächst wurde aus Honig Traubenzucker bereitet, um diesen als normalen Vergleichsgegenstand bereit zu haben. Man wusch durch kalten Weingeist den Fruchtzucker weg, und krystallisirte den rückständigen Traubenzucker zuerst aus Wasser, dann aus 97proc. Alkohol. Aus letzterem scheiden sich nadelförmige Krystalle aus und diese sind wasserfrei $C_{12}H_{12}O_{12}$; sie schmelzen bei 146°, lange bei 150° erhalten färbt sich die Masse bräunlich und ist nach dem Erkalten hygroskopisch. Die wasserfreien Krystalle haben sogleich nach ihrer Lösung in Wasser das specifische Drehungsvermögen $[\alpha] = 103°$, nach 36stündigem Stehen aber $[\alpha] = 57°$; sie verhalten sich also wie der ohne Schmelzung bei 60—80° entwässerte gewöhnliche Traubenzucker. Schmilzt man aber die wasserfreien Krystalle be-

146°, so besitzt ihre Lösung sofort nach der Bereitung das Drehvermögen [α] = 57,6°.

Der Zucker aus Salicin bildet ein Conglomerat mikroskopischer Nadeln, leicht aus absolutem Alkohol krystallisirbar, und enthält wechselnde kleine Mengen hygroskopischen Wassers, welches nur langsam über Schwefelsäure entweicht und von Einfluss auf den Schmelzpunkt der Krystalle ist. Die lufttrocknen Krystalle schmelzen bei 140°, die über Schwefelsäure Wochen lang gestandenen bei 144°, die bei 110° getrockneten bei 146°. Schmelzen verändert den Zucker der Art, dass er nun in 24 Stunden über 11 p.C. Wasser anzieht. — Die wasserfreien Krystalle gehen nicht leicht wieder in wasserhaltige über, denn in wenig Wasser gelöst und über Schwefelsäure verdunstet erhielt man einen Rückstand, der nur 3 p.C. Wasser aufgenommen hatte. — Das Verhalten gegen das polarisirte Licht ist beim Salicinzucker ganz wie beim Traubenzucker.

Durch langes Stehen nimmt der Syrup des Salicinzuckers Wasser auf und besitzt dann die Zusammensetzung und das Verhalten des gewöhnlichen Traubenzuckers.

Der Zucker des durch Emulsin zersetzten Amygdalins war nur sehr schwer krystallisirt und rein zu erhalten, gab jedoch schliesslich auch aus 97proc. Alkohol wasserfreie Krystalle, welche durch Lösen in Wasser von 50° als wasserhaltige sich wieder ausschieden. Ihr Verhalten war ganz wie das des Traubenzuckers.

Der Zucker, welcher durch Digestion des Phloridzins mit Schwefelsäure bei 80—90° erhalten wird, krystallisirt zwar, ist aber auf keine Weise zu entfärben. Durch die vielen Manipulationen, welche seine Entfärbung zum Zweck gehabt, schien er sich so verändert zu haben, dass eine zerfliessliche Masse sich bildete. Der Verf. hat, wie es scheint, keine weiteren vergleichenden Versuche damit angestellt.

---

6) Gebromtes Phloretin.

Wenn Phloretin mit Chlor oder Brom behandelt wird, so entstehen nach O. Schmidt und O. Hesse (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIX, 103) leicht substituirte Producte, unter denen jedoch nur die des Broms einigermaassen zu reinigen sind. Um letztere zu gewinnen, tropft man zu Phloretin, welches mit Aether übergossen und kalt gehalten ist, Brom bis zur Sättigung. Hierbei entsteht ein Gemenge von Tri- und Quadri-Bromphloretin, welche jedoch durch Krystallisation nicht ganz rein von einander abscheidbar sind. Denn das dreifach gechlorte Product ist nur wenig löslicher in Alkohol als das vierfach-gechlorte. Dagegen kann das *Quadribromphloretin* leicht rein erhalten werden, wenn man das erste Gemisch unter gelinder Erwärmung nochmals mit Brom behandelt, mit Wasser auskocht und den bröcklichen Rückstand in kochendem Alkohol löst. Die weingeistige Lösung liefert erkaltend kleine Nadeln, oder beim Zusatz von heissem Wasser einen blassgelblichen Niederschlag, den man erst mit verdünntem Weingeist extrahirt und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Die blassgelblichen Nadeln des Quadribromphloretins sind wasserfrei, $C_{30}H_{10}Br_4O_{10}$, schmelzen bei 205—210° unter Zersetzung, lösen sich gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol und ziemlich leicht in Aether. Natronlauge und Ammoniak lösen sie mit gelber Farbe, Kalkwasser färbt sie in der Wärme violett. — Man erhält diese Verbindung auch durch Behandlung des Phloridzins mit Brom.

Wird Phloretin mit überschüssigem Brom in der Wärme behandelt, so wird es zersetzt und Wasser entzieht kochend der knetbaren Masse krystallisirbare Substanzen, welche Gemische von einfach- und dreifach-gebromten Phloroglucin zu sein scheinen.

---

7) Die Säuren des Benzoëharzes.

Nach der ersten Notiz über eine eigenthümliche Säure des Benzoëharzes (s. dies. Journ. LXXXII, 464) haben Kolbe und Lautemann dieselbe genauer untersucht und gefunden, dass es ein Gemisch von 2 Aeq. *Benzoësäure* und 1 Aeq. *Zimmtsäure* sei (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 136). Das Auffällige daran ist, dass in jenen Verhältnissen gemengt die beiden Säuren einen so niedrigen Schmelzpunkt (94°) besitzen, während die Benzoësäure für sich bei 121°, die Zimmtsäure bei 129° schmilzt. Beim Gemisch von fetten Säuren kennt man eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 10° unter dem niedrigsten der Constituenten, hier beträgt sie 26°.

Dass nun die aus dem Kalksalz durch Salzsäure abgeschiedenen undeutlich blättrigen Krystalle sowohl, wie die durch Sublimation erhaltenen in der That jenes Gemenge sind, haben die Verf. durch mehrere Versuche dargethan.

Erstens scheidet sich bei Erkalten einer sehr verdünnten heissen wässrigen Lösung zuerst die Zimmtsäure rein aus.

Zweitens gelingt es, durch fractionirte Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit Silbersalz zuerst fast reines zimmtsaures, zuletzt reines benzoësaures Silberoxyd zu erhalten.

Drittens kann man durch Lösen von 2 Aeq. Benzoësäure und 1 Aeq. Zimmtsäure im heissem Wasser und Auskrystallisiren die Mischung von 94° Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften künstlich darstellen.

Hat man aus irgend einem Benzoëharz die Säure ausgezogen, so lässt sich sogleich die Anwesenheit der Zimmtsäure erkennen, wenn nach Zusatz von übermangansaurem Kali der Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar wird.

XXI.
Ueber die Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

Dr. H. Ritthausen,
Prof. an der landwirthschaftlichen Akademie zu Waldau.

Herr v. Bibra theilt in seinem ausgezeichneten Buche: „die Getreidearten und das Brot“ (Nürnberg 1860) zahlreiche neue Untersuchungen über die Bestandtheile des Klebers mit (p. 146—157).

Derselbe unterscheidet ausser dem Pflanzenfibrin und Pflanzenleim (Glutin nach Dumas und Cahours*)) eine dritte Proteïnsubstanz, welche in der Zusammensetzung wie in einigen äusseren Eigenschaften dem Caseïn sehr ähnlich, von ihm, wie von Dumas und Cahours*) Caseïn benannt ist und als identisch mit dem von de Saussure und Berzelius untersuchten Mucin angesehen wird.

Aus der weingeistigen Abkochung des Klebers scheidet sich beim Erkalten, mitunter erst, nachdem sie durch Abdestilliren von Weingeist zuvor concentrirt worden ist, das Caseïn ab als weisse, zähe und schleimige Masse, welche am Boden des Gefässes anhaftet und sich von der überstehenden klaren Lösung des Leims leicht mittelst Abgiessen der letzteren trennen lässt, nach dem Trocknen und Auskochen mit Aether, zur Entfernung des Fettes, als eine im Ansehen dem Pflanzenleim ähnliche Substanz erhalten wird. Durch Eindampfen der vom Caseïn abgegossenen klaren Flüssigkeit gewinnt man den Pflanzenleim, der von Alkohol befreit meist dunkelgelb und firnissartig, mit Aether übergossen heller wird und als elastische lederartige Masse sich darstellt, dann in kleine Stücke zerschnitten und mit Aether digerirt, als hellgelbe, ziemlich spröde Substanz verbleibt.

Noch längere Zeit vor der Veröffentlichung der v. Bibra'schen Untersuchungen, im Sommer 1859, hatte ich

*) Dies. Journ. XXVIII, 427.

durch einige von dem bis dahin Bekannten etwas abweichende Beobachtungen veranlasst, mit Versuchen über Darstellung und Trennung der Bestandtheile des Klebers begonnen; unter Benutzung der von v. Bibra gemachten Beobachtungen arbeitete ich später weiter und theile im Folgenden mehrere der bis jetzt erlangten Resultate mit.

Gewinnung des Klebers.

Gleich v. Bibra fand ich, dass der Kleber aus dem mit Wasser zum steifen Teig angerührten Weizenmehl sehr leicht durch Auswaschen zu gewinnen ist, wenn man den Teig 1—2 Stunden stehen lässt, oder so lange, bis er sehr zähe geworden ist, und lang ausgezogen werden kann. Das Auswaschen der Stärke mit destillirtem Wasser setzte ich fort, bis das ablaufende Wasser nur wenig getrübt erschien. Durch kräftiges Kneten, häufiges Zerreissen und Pressen der zuletzt sehr zähen Klebermasse unter dem Wasserstrahl liess sich die Stärke bis auf sehr unbedeutende Mengen entfernen, niemals aber vollständig, wie lange ich auch das Waschen fortsetzen mochte. Da sich zeigte, dass die Menge der in Form sehr feiner Flöckchen mit fortgerissenen Klebertheilchen im Verhältniss zur Stärke zuletzt sehr gross ist, so betrachtete ich den Kleber für genügend gereinigt, wenn das nur wenig trübe Waschwasser nach einigem Stehen einen dünnen häutigen Absatz gab, der sich mit Jodlösung nur schwach bläulich oder violett färbte. Die Darstellung des Klebers in der angegebenen Reinheit aus 3—400 Grm. Mehl erforderte circa ¾ Stunde; im Durchschnitt erhielt ich 28,1 p.C. wasserhaltige Substanz oder bei dem Wassergehalt derselben von 72,5 p.C. 7,7 p.C. trocknen Kleber.

Scheidung des Klebers in seine näheren Bestandtheile.

Kochender Weingeist löst wie bekannt Caseïn (Mucin), Pflanzenleim (Glutin), die Fette und geringe Mengen mit diesen Stoffen verbundener Salze, Pflanzenfibrin ist darin unlöslich.

Der Kleber wurde immer sofort nach der Darstellung*) in kleine Stücke zerrissen, in kalten 80—85 p.C. Weingeist eingetragen, einige Stunden damit stehen gelassen und dann der Weingeist zum Sieden erhitzt; nach etwa ½ stündiger Einwirkung goss man die Lösung ab (oder filtrirte, wenn sich Klebertheilchen losgelöst hatten, durch Leinen) und kochte den Rückstand noch 3 bis 4 Mal mit frischem 75 proc. Weingeist aus, wonach durch neue Mengen nur sehr wenig noch gelöst wurde. Die vereinigten Lösungen zeigten sich nach dem Erkalten stark getrübt, scheiden jedoch meist nur bei sehr beträchtlicher Abkühlung im Winter etwas Caseïn ab; sie wurden durch Abdestilliren von Alkohol bis zur Hälfte oder noch weiter concentrirt, worauf sie abgekühlt beträchtliche Fällungen einer schleimig-flockigen mit gelbem Fett gemengten Substanz gaben. Häufig wiederholtes Aufrühren des Ausgeschiedenen in der überstehenden, bisweilen noch trüben Flüssigkeit, bewirkte in der Regel bald vollständige Klärung, so dass die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte.

Weingeist von 50 p.C. (0,9335 spec. Gew.), löst in der Wärme Caseïn und Leim mit grösster Leichtigkeit, Caseïn wenigstens in viel grösserer Menge als 75 oder 80 p.C. Weingeist; wandte man daher solchen zum Auflösen an, so gab die erste Abkochung nach dem Erkalten immer eine namhafte Fällung von Caseïn. Weil aber der Kleber darin sehr aufquillt und erweicht, in Folge dessen sich leicht feine Theilchen davon loslösen, wandte ich meist nur den stärkeren Weingeist an, in welchem keine bedeutende Aufquellung stattfindet.

Der Pflanzenleim löst sich in kaltem Alkohol von 80 p.C. ziemlich leicht auf. Bei Verarbeitung grösserer Mengen Kleber liess ich das Lösungsmittel zuvor bei ge-

*) v. Bibra empfiehlt (a. a. O. p. 146) den Kleber vor der Behandlung mit Weingeist einige Stunden stehen zu lassen; derselbe zieht sich dann etwas zusammen, Wasser tritt aus und die Oberfläche färbt sich dunkler. Ich halte diess Verfahren insofern für nachtheilig, als die eintretende dunklere Färbung von Einfluss sein muss auf die Farbe der darzustellenden Producte, die ich immer fast vollkommen farblos erhalten habe.

wöhnlicher Temperatur 24—30 Stunden darauf einwirken und gewann aus der abgegossenen Lösung einen grossen Theil Glutin, das jedoch nicht rein, sondern ausser mit Fett auch mit Caseïn, welches sich in geringer Menge mit auflöst, gemischt ist.

Bei den ersten nur mit kleinen Quantitäten Kleber angestellten Versuchen löste ich den nach der Methode von de Saussure und Berzelius dargestellten Leim (der ein Gemenge ist von Fett, Leim und Mucin) in kochendem 84proc. Weingeist, setzte dann zur heissen Lösung, die meist nicht vollkommen klar war, absoluten Alkohol bis zur Bildung eines käsig-flockigen weissen Niederschlags, den man leicht abfiltriren konnte. Dieser Niederschlag ist Caseïn; Leim und Fett bleiben gelöst und scheiden sich beim Erkalten, die Flüssigkeit milchig trübend, theilweise aus. Da indess die Abscheidung des Caseïns nach diesem Verfahren nicht immer recht glücken wollte, wandte ich es später nicht weiter an.

Die vom ausgeschiedenen Caseïn abgegossene oder abfiltrirte klare Flüssigkeit behandelte ich ähnlich wie v. Bibra; der Alkohol wurde aus einer kleinen ins Wasserbad einzusetzenden Blase von Zinn fast vollständig abdestillirt, der Rest der Flüssigkeit kochend heiss in ein Becherglas gegossen und abgekühlt. Wenn die Temperatur so weit herabgegangen war, dass die Masse kaum noch lauwarm sich anfühlte, fand man einen grossen Theil Leim abgeschieden, erhielt aber, goss man das Gelöste jetzt ab und liess dann vollständig erkalten, eine weitere Ausscheidung von fast ganz reinem, nur mit wenig Fett und Spuren von Caseïn gemengten Pflanzenleim. Die erste Fällung enthielt noch viel von diesen Substanzen, ist schleimig-flockig, undurchsichtig und von gelblich-weisser Farbe; die letzte Fällung ist klar, durchsichtig, firnissartig und fadenziehend.

Die nach der letzten Ausscheidung verbleibende Flüssigkeit giebt im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft noch einen namhaften Rückstand; während des Eindampfens tritt starke Bräunung ein und entwickelt sich in hohem *Grade der* Geruch frisch aus dem Backofen kommenden

Brotes. Die trockne Masse löst sich in kaltem und heissem Wasser unter Zurücklassung gelblicher Flocken leicht wieder auf, giebt die Reactionen auf Stickstoff und Schwefel, reducirt aus Fehling'scher Kupferlösung oder auch aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, bei anhaltendem Kochen Kupferoxydul und wird in concentrirter Lösung durch absoluten Alkohol in weissen Flocken gefällt. Eine ähnliche Masse gewinnt man bei der Darstellung des Pflanzenleims nach dem Verfahren von de Saussure aus der restirenden Flüssigkeit; de Saussure hielt sie für eine reine und eigenthümliche Substanz, legte ihr den Namen *Mucin* bei und schrieb ihr die Fähigkeit, Stärke in Zucker umzuwandeln, zu*); Berzelius jedoch erkannte sie als ein Gemenge von Pflanzenleim und Gummi**). Die angeführten Reactionen sprechen für ein *Gemenge* von *Pflanzenleim* und *Dextrin*; die Anwesenheit einer dem Gummi vergleichbaren Materie wird darum wahrscheinlich, weil auch nach längerem Kochen mit Kupferlösung und Kali blaue Flocken verbleiben. Bei wiederholtem Auflösen und Trocknen wird immer Pflanzenleim abgeschieden, während die Reductionsfähigkeit für Kupferlösung zunimmt. Dextrin und die gummiartige Substanz bilden sich aus dem im Kleber verbliebenen Rest von Stärke unter dem Einfluss des Pflanzenleims.

v. Bibra dampfte die vom Caseïn abgegossene klare Flüssigkeit ohne Weiteres bis zur Trockne, kochte den Rückstand mit Aether aus und nahm das so erhaltene Product für *reinen Pflanzenleim.* Da sich das Caseïn jedoch nur unvollständig abscheidet, bisweilen beträchtliche Mengen desselben in Lösung bleiben, da Dextrin und Gummi, sei es auch in kleinen Quantitäten, in der Flüssigkeit enthalten sind, so stellt das fettfreie Endproduct einen noch ziemlich *unreinen Leim* dar.

Die in beschriebener Weise gewonnenen Ausscheidungen von Caseïn und Pflanzenleim sind sehr wasserhaltig; es lag nahe zu vermuthen, dass sie in diesem Zustande be-

*) Löwig, Chemie der organ. Verbindungen. Bd. I, p. 528.
**) v. Bibra, die Getreidearten etc., p. 152.

hufs der Trocknung längere Zeit hindurch erhitzt, sehr wesentliche Veränderungen erleiden möchten, da sie nach dem Trocknen in der Wärme gewöhnlich *hornartige*, *mehr* oder *weniger gefärbte Massen* bilden, von *anderen Löslichkeitsverhältnissen* als *die der wasserhaltigen Substanzen*. Nachdem ich gefunden hatte, dass Caseïn und Leim in absolutem Alkohol unlöslich sind, und die ursprünglichen Löslichkeitsverhältnisse durch Behandlung damit in der Kälte nicht geändert werden, wandte ich ihn als *wasserentziehendes* Mittel an. Die wasserhaltigen Präcipitate wurden mit viel absolutem Alkohol übergossen, darin wiederholt aufgerührt, um sie möglichst zu zertheilen, und blieben dann zunächst durch etwa 24 Stunden der Einwirkung desselben ausgesetzt. Der Alkohol färbt sich durch aufgelöstes Fett gelb, trübt sich beim Durchkneten mit den Substanzen milchig von fein zertheiltem Glutin, und löst, durch aufgenommenes Wasser verdünnt, von diesem sowohl als von Caseïn etwas auf; die *anfänglich schleimigen* oder *schleimig-flockigen* Massen *ziehen sich zusammen*, *erhärten* langsam, werden völlig undurchsichtig und *entfärben sich fast vollständig*. Den milchig getrübten Alkohol goss ich nach etwa 24 Stunden ab und ersetzte ihn wiederholt durch frische Mengen (die sich in der Regel nicht mehr trüben), bis die Substanz sich gleichmässig erkaltet und von durchaus gleichmässigem Ansehen zeigte. Man digerirte hiernach mit Aether, bis dieser nichts mehr löste, wusch den Aether durch absoluten Alkohol fort und trocknete dann in kleinen Quantitäten in der Leere über Schwefelsäure. Der Pflanzenleim haftet nach völligem Erhärten zum Theil sehr fest an den Glaswänden; ich löste ihn daher in noch etwas weichem Zustande los und zertheilte ihn, um die Wirkung des Alkohol zu beschleunigen, in möglichst kleine Stücke durch Zerreissen oder nöthigenfalls Schneiden mit dem Messer.

Aus dem abgegossenen milchig getrübten Alkohol schied sich nach längerer Ruhe caseïnhaltiger Pflanzenleim in feinflockiger Gestalt ab, von dem sich die überstehende fast klare Flüssigkeit durch Abgiessen und zuletzt Filtriren durch feines Leinen leicht trennen liess; weiter behandelt, *wie oben* angegeben, bildet er nach dem Trocknen in der

Leere eine fast *schneeweisse*, *lockere* Masse von *erdigem* oder *mehligem Ansehen*. Die zum Entwässern benutzten vereinigten Antheile Alkohol, welche noch Substanz gelöst enthalten, destillirte ich bis zu geringem Rückstande, aus welchem nach genügender Abkühlung Caseïn und Leim, ohne das schon Ausgeschiedene vom Gelösten zu trennen, durch Zusatz von viel Aether gefällt wurden, während die Fette in Lösung blieben; das gefällte weisse, feinflockige, fast körnige Gemisch ward vollständig entfettet, dann wie oben getrocknet, und hatte nun ganz das Ansehen der eben erwähnten Masse.

Das beschriebene Verfahren zur Entwässerung wandte ich auch auf *Caseïn* aus Milch, nach der Bopp'schen Methode dargestellt, an; ich erhielt so das Caseïn in einer, wie ich glaube, bis jetzt *nicht* bekannten Form: als *pulvrige* oder *lose*, *leicht zerreibliche Flocken bildende* Masse von *mehligem* oder *erdigem* Ansehen, vollkommen weiss, leicht löslich in kohlensaurem Natron etc. In gewöhnlicher Weise getrocknet bildet es, wie bekannt, eine durchscheinende dem arabischen Gummi ähnliche Substanz.

Das unlösliche Pflanzenfibrin kann, gröblich zerrieben, in gleicher Weise getrocknet werden und erscheint dann *nicht hornartig-durchscheinend*, sondern *krümlich*, *undurchsichtig*, von *erdigem* Ansehen und *graulich-weisser* Farbe.

Darstellung und Eigenschaften von reinem Mucin oder Caseïn.

Mucin oder Caseïn kann leicht in reinem Zustande erhalten werden. Das nach oben gewonnene unreine Product (erste Fällung) löste ich, nachdem es von Fett befreit und getrocknet war, in 50 p.C. Weingeit auf, filtrirte heiss durch feines Leinen- oder Baumwollenzeug, liess erkalten und rührte das darnach wieder ausgeschiedene Caseïn, um es zu zertheilen und die trübe Flüssigkeit schneller zu klären, häufig wieder auf. Die klare Flüssigkeit enthält den beigemengten Leim und nur wenig Caseïn gelöst. Das Präcipitat bildet eine *durchscheinend schleimig-flockige*, *nicht ganz farblose* Masse. In stärkerem Weingeist gelöst fällt Caseïn durch Erkaltung als weisse, fast käsig-flockige zusammenhängende Materie. Aehnlich wird es aus concentrirten

heisser Lösung in verdünntem Weingeist durch absoluten Alkohol gefällt. Alle diese mehr oder weniger schleimigen Niederschläge liefern, nach dem beschriebenen Verfahren entwässert und getrocknet, das *Caseïn* von *weisser in Grau hinüberspielender Farbe*, *krümlich*, *leicht zerreiblich* und von *erdigem* (oder *mehligem*) Ansehen. Im Hydratzustande zeigt es sich stark klebend, aber nicht fadenziehend.

Das in heissem Weingeist *leicht lösliche Caseïn*, von dem sich beträchtliche Mengen auch in verdünnter Essigsäure in der Kälte und Wärme auflösen, geht in eine unter verschiedenen Umständen in eine *unlösliche* vom Pflanzenfibrin kaum zu unterscheidende Modification über. Bevor ich diese Eigenschaft kannte, stellte ich mannichfaltige Versuche zur vollständigen Scheidung des Caseïns von Fibrin an, da ich die bei wiederholtem Auflösen verbleibenden unlöslichen Flocken für Fibrin halten musste. Einige der bei diesen Versuchen erhaltenen Producte habe ich analysirt, wesshalb Folgendes darüber Erwähnung finden mag:

Caseïn wurde mit sehr verdünnter Essigsäure im Wasserbade digerirt, die verhältnissmässig grosse Menge des Unlöslichen abfiltrirt und die klare Lösung so lange mit Ammoniak versetzt, als ein *weisser*, *käsig-flockiger Niederschlag* erfolgte; noch *lange vor der Sättigung der Essigsäure* zeigte sich *die Fällung vollendet*. Der Niederschlag hat, nach dem Abgiessen der essigsauren Flüssigkeit zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit absolutem Alkohol behandelt und in der Leere getrocknet, alle äusseren Eigenschaften und die Zusammensetzung des Caseïns, ist aber in verdünntem Weingeist beinahe unlöslich. Einen anderen Theil Caseïn löste ich in verdünntem Weingeist unter Zusatz von etwas Ammoniak; der nicht lösliche Theil wurde abfiltrirt*), das Filtrat bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks im Wasserbade erhitzt; man fand danach das Caseïn auf dem Rest

*) Concentrirte Lösungen von Caseïn sind selbst durch feines Leinen meist schwer zu filtriren, weil sich die Filter bald verstopfen; ich versuchte daher wiederholt zu decantiren. Da sich die unlöslichen Theile in der Regel bald am Boden des Glases sammeln, noch bevor die Ausscheidung des Caseïns erfolgt, so kann das Filtriren weilen umgangen werden.

der Flüssigkeit als durchsichtige, ziemlich cohärente, dicke Haut fast vollständig abgesondert. Die Haut schrumpfte in absolutem Alkohol stark zusammen, lieferte aber, abgesehen von der Form, ein Product mit allen übrigen äusseren Eigenschaften und von der Zusammensetzung des Caseïns; die ursprüngliche leichte Löslichkeit in verdünntem Weingeist hatte die Masse ebenfalls verloren.

Wasser löst Caseïn weder in der Kälte noch in der Wärme, verwandelt es aber nach *längerer Berührung in der Kälte allmählich, in der Kochhitze sehr bald* in die *unlösliche* Modification, in welcher verdünnter Weingeist und verdünnte Essigsäure ohne alle Einwirkung sind; lange dauernde Berührung mit sehr wässrigem Weingeiste, wiederholtes Auflösen in solchem, Trocknen des Hydrates in der Wärme, vielleicht auch verlängerte Einwirkung von absolutem Alkohol, führen diese Umwandlung ebenfalls herbei. Zufolge dieser Umstände hat es mir bis jetzt nicht gelingen wollen, ein Präparat von reinem Caseïn darzustellen, das sich im Weingeist ohne allen Rückstand auflöst. Ein Gemenge von Caseïn und Leim, das im gewässerten Zustande 106 Grm. wog, trocknete ich zur Gewinnung reinen Pflanzenleims, nachdem es über eine Woche mit kaltem sehr verdünntem Weingeist in Berührung war, im Wasserbade; die weissliche, flockige Masse, sehr zähe und klebend, bedeckt und untermengt von durchsichtigem sehr klebrigem und etwas bräunlichem Schleim, schmolz in der Wärme zunächst zu einem gleichmässig bräunlichen, klaren und zähen Schleim, und war nach 27stündigem Trocknen in eine gelbbräunliche hornartige Substanz verwandelt, die 46,11 Grm. wog. Weingeist und verdünnte Essigsäure lösten daraus nur Leim, die ungelöste Substanz, Caseïn, quoll sehr bedeutend auf, ohne sich im Geringsten zu lösen. Ein anderer Theil des Gemenges von Caseïn und Leim, das eben so lange mit sehr verdünntem Weingeist in Berührung gewesen war, löste sich, nach meiner Weise von Fett und Wasser befreit, in Weingeist leicht und vollständig wieder auf; das durch Erkaltung gefällte Caseïn ballte sich jedoch in absolutem Alkohol zu einem zähen Klumpen zusammen anstatt eine krümliche, leicht zertheilbare Masse zu [illegible]

war nach vollständigem Entwässern zäh und hart, und löste sich jetzt in Weingeist nur zum kleinen Theil wieder auf.

Aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak (auch Kali oder Natron) gefälltes Caseïn verwandelte sich beim Waschen mit Wasser zu einer schleimigen durchsichtigen Masse von schwach gelblich-grauer Farbe und behielt diese Beschaffenheit auch nach Zusatz von etwas Alkohol; vermehrter Zusatz von Alkohol führte sie in die käsig-flockige Form über von weisser, etwas grauer Farbe.

Wird entwässertes Caseïn, noch mit Alkohol durchtränkt, feuchter Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in eine farblose, vollkommen klare durchsichtige gallertähnliche Masse — wahrscheinlich durch Anziehung von Wasser — und trocknet zuletzt zu einer durchsichtigen, ziemlich harten und spröden, arabischem Gummi ähnlichen Substanz ein. Von gleicher Beschaffenheit wird es erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung zur Trockne verdampft oder entwässertes Caseïn mit Wasser durchtränkt an der Luft oder in der Wärme trocknet.

Die stark saure Flüssigkeit, welche bei der Fällung aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak verbleibt, enthält nachweisbare Mengen phosphorsauren Kalks, und giebt bei Uebersättigung mit Ammoniak einen geringen weissen Niederschlag von Caseïn mit phosphorsaurem Kalk.

Unlöslich gewordenes Caseïn gleicht in seinem Verhalten ganz dem Fibrin; in verdünntem Weingeist und in Essigsäure quillt es stark auf und sieht dann etwa wie Kirschgummi aus; bisweilen wurde es als glashelle durchsichtige Gallerte erhalten, die sich an der Luft bald trübte und undurchsichtig weiss ward. Mittelst absoluten Alkohol entwässert gleicht es dem in derselben Weise entwässerten Fibrin.

Von einigen Caseïnpräparaten habe ich Schwefelbestimmungen gemacht. Ich versuchte verschiedene Male die ältere auch von v. Bibra angewandte Bestimmungsmethode, Schmelzen mit Soda und Salpeter, die Resultate blieben indess unsicher und schwankend. Mit besonderem Erfolge nützte ich die Rühling-Liebig'sche Methode, welche

von Mayer*) bei seinen Untersuchungen der vorzüglichsten Cerealien angewandt worden ist. Reines, vollkommen schwefelfreies Aetzkali würde in hinreichend tiefer Silberschale mit $\frac{1}{20}$ reinem Salpeter bei gelinder Wärme geschmolzen, die gewogene Substanz in kleinen Stücken nach und nach, unter fleissigem Rühren mit einem Silberspatel, hineingeschüttet, hierauf unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen Salpeter (auf 1 Grm. trockner Substanz wurden im Ganzen 2½—3 Grm. Salpeter verwendet) allmählich stärker erhitzt, bis die Gasentwickelung aufhörte und die Schmelze weiss oder gelblich-weiss geworden war. Die Schmelze löste man hiernach in viel Wasser, übersättigte stark mit Salzsäure und fällte die Schwefelsäure nach Zusatz von Chlorbaryum unter länger andauernder Erwärmung im Wasserbade. Den schwefelsauren Baryt digerirte man nach der ersten Wägung wiederholt mit verdünnter heisser Salzsäure und wog dann wieder; es zeigte sich eine Gewichtsverminderung in der Regel von 2—8 Milligrm.

Die neuerdings von Carius**) empfohlene Methode zur Schwefelbestimmung in organischen Körpern hätte ich gern versucht und geprüft, ich musste jedoch aus verschiedenen Gründen davon absehen. Uebrigens halte ich die nach der Rühling-Liebig'schen Methode ausgeführten Bestimmungen für hinreichend genau und zuverlässig.

Die analysirten Präparate sind folgende:

Durch Auflösen in Weingeist und Erkaltung gereinigt 1—3.

Durch Auflösen in Weingeist unter Zusatz von Ammoniak gereinigt, 4.

Aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt, 5.

Die Substanz war vor der Anwendung, um den zurückgebliebenen Alkohol vollständig auszutreiben, noch bei 100° getrocknet.

1) 1,011 Grm. Caseïn, feingepulvert angewendet, gaben 0,073 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,0100 S.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 129.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 1—30.

2) 0,961 Grm. Caseïn, feingepulvert angewendet, gaben 0,070 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,0096 S.

3) 0,666 Grm. Caseïn, in kleinen Stücken eingetragen, gaben 0,045 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,00618 S.

4) 0,915 Grm. Caseïn, in kleinen Stücken eingetragen, gaben 0,066 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,00905 S.

5) 0,655 Grm. Caseïn, in kleinen Stücken angewendet, gaben 0,048 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,00658 S.

Diese Zahlen entsprechrn für 100 Th. wasserfreies Caseïn:

1.	2.	3.	4.	5.	
0,99,	0,99,	0,93,	0,988,	1,004	p.C. Schwefel, im Mittel 0,98 p.C.

Diess Resultat weicht von den bisher ausgeführten Bestimmungen nicht unerheblich ab; v. Bibra*) fand in Caseïn aus feinem Weizenmehl (1—3), aus grobem Weizenmehl (4—6).

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0,68,	0,69,	0,72,	0,66,	0,68,	0,68 p.C.

Mulder**) fand 0,57, 0,62 p.C. Schwefel und berechnet nach seiner Formel 0,72 p.C.

Da ich bei diesen Bestimmungen nichts vernachlässigt habe, was auf die Genauigkeit der Resultate von Einfluss sein kann, so halte ich das Ergebniss für vollkommen zuverlässig. Wenn nicht die Annahme gestellt werden kann, dass diese Substanz mit verschiedenem Gehalt an Schwefel vorkommt, so lassen sich die kleineren Zahlen in v. Bibra's und Mulder's Untersuchungen nur durch die Unsicherheit und Ungenauigkeit der angewandten Methode erklären. Pflanzenleim nach beiden Methoden analysirt gab beim Schmelzen mit $\dot{Na}\ddot{C}$ und Salpeter stets kleinere Zahlen für den Schwefel, als nach der anderen von mir angewandten Methode.

Man wird demnach annehmen müssen, dass sich Caseïn und Pflanzenleim auch *im Schwefelgehalt nicht von einander unterscheiden.*

---

*) A. a. O. p. 155.

**) Dies. Journ. XXXII, 176; v. Bibra, a. a. O. p. 155.

Die Ersetzung des älteren von de Saussure herrührenden Namens der Substanz, *Mucin*, durch *Caseïn* (Dumas und Cahours, v. Bibra) scheint mir nicht völlig gerechtfertigt, insofern (sieht man von der procentischen Zusammensetzung ab) einige Eigenschaften desselben so wesentliche Verschiedenheiten vom Caseïn darthun, dass diese durch verschiedenen Aggregatzustand etc. nicht genügend erklärt werden. Vielleicht wäre der Name *Para-Caseïn* geeigneter, wenn die Bezeichnung Mucin als unpassend aufgegeben werden soll.

Darstellung und Eigenschaften von reinem Pflanzenleim (Glutin).

Der Pflanzenleim lässt sich vom Caseïn durch Auflösen in der Wärme und Erkalten nicht vollständig scheiden; es wird hierbei nur der grössere Theil des Caseïns gefällt, eine gewisse Menge bleibt, in Folge der Löslichkeit auch in kaltem Weingeist, beim Leim stets zurück. Berzelius trennte beide, indem er die Gemenge in etwas verdünnter Essigsäure aufquellen liess und dann durch Zusatz von Weingeist den essigsauren Pflanzenleim löste, während Caseïn unlöslich zurückblieb; die essigsaure Lösung giebt, nach Verjagung des Alkohol, mit Ammoniak gefällt, sehr reinen Pflanzenleim. Diess Verfahren ist etwas langwierig und zeitraubend; die Lösung lässt sich bei der schleimigen Beschaffenheit des Unlöslichen nur schwer filtriren; decantiren erfordert, da sich die Flüssigkeit nach dem Aufrühren sehr langsam klärt, ebenfalls viele Zeit. Behandlung mit wässriger Essigsäure allein genügt nicht, da Caseïn darin auflöslich ist. Nachdem ich gefunden hatte, dass Caseïn durch Erhitzen mit Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeit in eine unlösliche Modification übergeht, gelang es mir leicht, reinen Pflanzenleim darzustellen*); ich verdunstete die Lösung des Gemenges im Wasserbade bis zur völligen Trockne, löste dann mittelst Weingeist oder verdünnter

*) v. Bibra beobachtete schon das Auftreten unlöslicher Substanz bei wiederholtem Auflösen von in der Wärme getrocknetem Leim; er erklärt dieselbe aber für in Caseïn umgewandelten Leim, was nicht richtig ist; a. a. O. p. 156.

[illegible] weingeistiger Lösung [illegible] durch [illegible]

[illegible] wie früher angegeben ist, [illegible] aus den weingeistigen Decocten des Klebers gewonnen, wenn man nach der Fällung des Caseïns den Alkohol abdestillirt, den Rückstand bis auf etwa 25° C. abkühlt [illegible] und für sich vollständig [illegible] ist Leim, [illegible] enthält nur wenig Fette.

[illegible] bildet der [illegible] schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von terpentinartiger Consistenz, fadenziehend und seidenglänzend, wenn sie gegen die Wände der Gefässe geschüttelt wird.

Mit absolutem Alkohol und Aether behandelt, dann in der Leere getrocknet, wird sie in eine gelblichweisse, etwas harte und spröde Masse umgewandelt, die ohne Glanz ist und [illegible] Ansehen zeigt. Die Substanz lässt sich in diesem Zustande leicht zu feinem Pulver zerreiben, das fast schneeweiss und feinem Weizenmehl sehr ähnlich ist.

Weingeistige Lösung, bis zur Trockne verdampft, liefert den Pflanzenleim als vollkommen durchsichtige, gelblichweisse, in dünnen Blättchen farblose Substanz von einiger Härte und grosser Sprödigkeit, in dieser Form dem thierischen Leim ausserordentlich ähnlich[1]; von gleicher Beschaffenheit kann man ihn aus mit Alkohol und Aether behandelter Masse erhalten, wenn man diese mit Wasser befeuchtet, wobei sie weich, klebrig und dehnbar wird, wiederum trocknet oder den Ueberschuss an Wasser bei Luftwärme verdunsten lässt. Dasselbe Resultat liefert Trocknen des wässrigen Leims in der Leere, es bildet sich dann aber nicht eine zusammenhängende Schicht, sondern eine sehr blasige Masse.

Weingeist von etwa 40—80 p.C. löst wässrigen und wasserfreien Leim mit grosser Leichtigkeit (letztere in der Kälte erst nach längerer Einwirkung) und in grosser Menge in der Kälte und Wärme auf; die Lösung ist *vollkommen*

klar und *trübt* sich nicht auch *bei langem Stehen**). Durch absolutem Alkohol, in welchem der Leim unlöslich ist, wird diese Lösung milchig getrübt, ebenso durch Zusatz von viel Wasser; aus der mit Alkohol versetzten Flüssigkeit scheidet er sich nach längerer Zeit in *höchst feiner Zertheilung*, ich möchte sagen *feinkörnig*, mit *blendendweisser Farbe* theilweise wieder ab, eine abgeschiedenem Stärkemehl ähnliche, zusammenhängende Schicht bildend, von welcher die Flüssigkeit leicht vollständig abgegossen werden kann. Diese eigenthümliche Masse zerfliesst an der Luft unter Aufnahme von Wasser bald zu firnissartigem Leim, trocknet unter der Luftpumpe zu einer halbdurchscheinenden, weisslichen, opalartigen Substanz. Aus der mit Wasser versetzten und milchig getrübten Lösung fällt der Leim firnissartig und vollkommen klar. Aether fällt ihn aus der weingeistigen Lösung in weissen Flocken.

Entwässerter, doch noch mit Alkohol durchtränkter Pflanzenleim, verwandelt sich an der Luft (unter Aufnahme von Wasser) bald in eine wasserhelle, durchsichtige Gallerte, die später allmählich zu fester Substanz eintrocknet unter Bewahrung ihrer Durchsichtigkeit. Ein ähnliches Verhalten zeigen die entwässerten Theilchen beim Auflösen in Weingeist oder Essigsäure, indem sie sich, bevor sie sich lösen, in durchsichtige Klümpchen umwandeln.

In *Wasser löst sich* der Leim *beim Erwärmen etwas auf;* die heisse klare Lösung trübt sich schwach nach dem Erkalten und giebt mit *Gerbsäure* oder Galläpfelaufguss einen starken *weissen* Niederschlag; beim Erkalten zeigt sie sich stark blasenbildend und schäumend. Diese Löslichkeit fand ich nirgends besonders aufgeführt. Ob durch anhaltendes Kochen oder Erwärmen mit Wasser theilweise Ueberführung in eine unlösliche Form erfolgt, habe ich sicher noch nicht nachgewiesen; doch ist nach verschiedenen Versuchen solche einigermaassen wahrscheinlich.

Concentrirte und verdünnte *Essigsäure* löst den Leim

---

*) Ich habe eine solche Lösung über 3 Monate im verschlossenen Glase aufbewahrt, ohne nach dieser Zeit eine Veränderung an ihr wahrzunehmen.

in der Kälte und Wärme leicht und in grosser Menge auf, ohne irgend welche Trübung, doch mit etwas gelblicher Färbung. Alkohol giebt in dieser Lösung keinen Niederschlag, die *ätzenden* und *kohlensauren Alkalien* jedoch *fällen* die gelöste Substanz noch *lange vor Sättigung der Säure beinahe vollständig* aus mit allen im wässrigen Zustande ihr eigenthümlichen Eigenschaften. Die verbleibende saure Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit vollständig klärt, enthält phosphorsauren Kalk nebst geringen Quantitäten Leim in Lösung und giebt mit Ammoniak schwach übersättigt eine nicht beträchtliche Fällung. Die bemerkenswerthe Eigenschaft, aus kaum halb gesättigter Lösung beinahe vollständig gefällt zu werden, hängt wohl mit der Unlöslichkeit der Substanz in salzhaltigen Flüssigkeiten zusammen; sie ist schon von v. Liebig wahrgenommen worden*), als derselbe eine Lösung aus rohem Kleber mittelst Essigsäure mit reinem und kohlensaurem Ammoniak fällte; das Gelöste schied sich noch ehe die Säure gesättigt war, in Gestalt einer weissen, nicht klebenden, in langen Fäden ausziehbaren Masse aus. — Die klare Lösung ist beständig; in der Wärme verdunstet liefert sie einen durchsichtigen Firniss.

Von den mannichfachen Reactionsversuchen, die ich mit der Lösung des Leims in Essigsäure anstellte, will ich jetzt nur den folgenden erwähnen. Mischt man verdünnte Lösung mit wenig Kupfervitriollösung, übersättigt dann schwach mit KO und erhitzt zum Kochen, so bildet sich ein schwärzlicher Niederschlag (CuO?), die Flüssigkeit aber färbt sich *schön violblau* (violett-blau); diese Färbung**) ist beständig, erhält sich Monate lang und so intensiv, dass sie auch bei Anwendung kleiner Mengen sehr stark verdünnter Lösung deutlich wahrzunehmen ist. In Essigsäure gelöstes Caseïn giebt dieselbe Reaction in gleicher Schönheit. Ob diese schöne Reaction auch andere Proteïnstoffe

---

*) Löwig, Chemie der organ. Verbindungen, Bd. I, p. 526; Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX, 146 etc.

**) Die Färbung ist völlig verschieden von der einer ammoniakalischen Kupferlösung, kann demnach nicht durch aus Zersetzung hervorgegangenes Ammoniak erklärt werden.

geben, habe ich noch nicht hinreichend untersucht; bei Behandlung von geronnenem Eiweiss in derselben Weise trat die Färbung weniger intensiv auf, aber die festen Theilchen färbten sich bei geringem Erhitzen schön und deutlich violettroth. — Verschiedene Salze fällen den Leim aus essigsaurer Lösung wie es scheint unverändert und ohne Verbindungen einzugehen, wie z. B. salpetersaures Quecksilberoxydul, Ferrocyankalium; HgCl trübt die Lösung nicht im Geringsten, fügt man aber verdünnte Kalilauge allmählich hinzu, so fallen weisse Flocken in dem Maasse als man Kali hinzusetzt und noch Leim vorhanden ist; sobald dieser gefällt ist, tritt gelbes Quecksilberoxyd auf. Ich habe nicht untersucht, ob der Niederschlag etwa eine bestimmte Verbindung von Leim und HgO darstellt.

In verschiedenen Präparaten von Pflanzenleim habe ich Stickstoff und Schwefel bestimmt; Schwefel nach der früher bezeichneten Methode, Stickstoff nach bekanntem Verfahren mittelst Platinchlorid und Wägung des Platins. Die Präparate sind folgende:

1) Caseïnhaltiger Pflanzenlein; 2—3) reiner Leim, aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt; 4) sehr reiner Leim, unmittelbar aus weingeistigen Abkochungen des Klebers, durch fractionirte Fällung gewonnen (s. oben). Die Substanzen sind bei 100° völlig getrocknet.

1)	0,519 Grm.	gaben	0,585 Pt	= 0,083 N.
	0,5455 „	„	0,598 Pt	= 0,0849 N.
	0,716 „	„	0,051 $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$	= 0,00713 S.
2)	0,536 „	„	0,593 Pt	= 0,084 N.
	0,729 „	„	0,049 $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$	= 0,00672 S.
3)	0,702 „	„	0,051 $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$	= 0,007 S.
4)	0,545 „	„	0,599 Pt	= 0,085 N.

Die Zahlen entsprechen folgenden Procenten;

	1.	2.	3.	4.	Im Mittel.
N	16,0 15,58	15,64	—	15,61 p.C.	15,70 p.C.
S	0,99	0,92	0,99	— „	0,96 „

Mehrere Versuche der Schwefelbestimmung nach dem von v. **Bibra** und **Mulder** angewandten Verfahren Schmelzen mit $\dot{K}\ddot{C}$, $\dot{Na}\ddot{C}$ und Salpeter gaben weniger Schwefel:

0,883 Grm. Substanz gaben 0,047 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,0064 S = 0,72 p. C.

0,993 Grm. Substanz gaben 0,055 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,00727 S = 0,73 p.C.

Es wurden somit 0,24 p.C. Schwefel weniger erhalten, obwohl ich nicht verabsäumt hatte, der geschmolzenen Masse noch Salpeter zuzusetzen, so lange neuer Zusatz noch beträchtliche Gasentwickelung bewirkte.

Die von v. **Bibra** aufgeführten Zahlen zeigen auch unter sich einige Differenzen:

1—3. Leim aus Weizenkleber.
4—7. Leim aus Speltkleber.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel.
S	0,88	0,83	0,92	0,89	0,79	0,83	0,86	0,88

Dumas und **Cahours** geben für den Schwefelgehalt die Zahl 0,90 p.C.

Vergleicht man die Zahlen, wie ich sie gefunden habe für den Schwefelgehalt von Para-Caseïn und Pflanzenleim 0,98 und 0,96, so ergiebt sich, dass die Substanzen *gleiche Mengen Schwefel* enthalten.

Nach meinen bis jetzt freilich unvollkommenen Beobachtungen lässt sich Pflanzenleim, nicht in Para-Caseïn umwandeln, sondern wird sofort unlöslich wie dieses und dem Fibrin ähnlich, wenn es, sowie z. B. durch längeres Kochen mit Wasser, eine andere Aggregatform annimmt.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass sich beide Substanzen im feuchten Zustande an der Luft allmählich dunkler färben, ebenso, wenn sie wiederholt aufgelöst und durch Abdampfen oder Trocknen in der Wärme gewonnen werden; die Farbe wird allmählich gelb bis bräunlich. Ich suchte darum die Berührung derselben im Hydratzustande mit der Luft möglichst zu vermeiden, achte auch den frisch dargestellten Kleber sofort in Al-

kohol; und diesem Umstande ist es wohl zu danken, dass ich beide Substanzen immer fast ganz weiss erhalten habe.

Ich glaube ferner noch auf den Umstand aufmerksam machen zu müssen, dass Para-Caseïn, Pflanzenleim und auch Fibrin sich in zwei Formen darstellen lassen, — abgesehen von ihrer Beschaffenheit im Hydratzustande, — davon eine ich die *hornartige* oder *blasige*, die andere die *mehlige* oder *erdige* nennen will. Beide dieser Formen finden sich möglicherweise schon im Samenkorn, die erstere vorwaltend in den äusseren Schichten, die letztere in dem inneren, dem sogenannten Mehlkörper; das feinste Weizenmehl enthält hiernach vorwaltend die letztere Form dieser Stoffe. Ferner lässt sich sehr wohl annehmen, dass gewisse Weizenvarietäten vorzugsweise die hornartige Form erzeugen, oder durch Witterungs- und klimatische Einflüsse die Bildung dieser Form begünstigt werde, — *glasiger Weizen*, — und umgekehrt wieder die Entwickelung der anderen Form, *mehliger Weizen*. — Die Verschiedenheit zwischen glasigem und mehligem Weizen erklärt sich unter dieser Annahme viel einfacher als bisher; man kann wenigstens leicht nachweisen, dass die Annahme eines grösseren Gehaltes an Kleber und geringeren an Albumin für die glasigen Varietäten, und umgekehrt für die mehligen häufig nicht zutrifft; ebensowenig befriedigen andere Erklärungen vollkommen. Mit den Eigenschaften der angeführten beiden Aggregatformen des Klebers stimmt auch die Wahrnehmung sehr gut überein, dass mehliger Weizen schöneres Mehl und Gebäck liefert als glasiger, doch das Mehl desselben sich etwas weniger gut bäckt.

Das Fibrin.

Mit dem Pflanzenfibrin habe ich mich bis jetzt nur wenig beschäftigt. Dasselbe wird überdiess nach der obigen Darstellungsmethode nicht so rein gewonnen, dass es zu Analysen insbesondere brauchbar ist und genaue Resultate liefert. Wie schon früher gesagt ist, suchte ich dasselbe wasserfrei zu erhalten nach dem beschriebenen Verfahren und es wurde dabei als weisse, etwas graue Substanz

gewonnen, von dem Ansehen, das als mehlig oder erdig bezeichnet werden kann; es wurde noch frisch etwas zerrieben und dann der Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether unterworfen, zuletzt in der Leere in kleinen Portionen getrocknet. Eine mit solchem Material ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 0,951 p.C. Schwefel, v. Bibra fand 1,20, 1,02 p.C., Rüling 1,1 p.C. Schwefel.

Die im Kleber vorhandenen Fette, welche in den Aetherauszügen enthalten sind, habe ich gesammelt, ohne bis jetzt weitere Untersuchungen damit anstellen zu können. Dieselben stellen eine *ölige* Masse dar, von *gelber* Farbe (nach längerer Berührung mit der Luft gelbbraun) *neutral*, von *mildem*, nicht *kratzendem Geschmack*, untermengt mit vielen *blättrigen Krystallen*; aus einer ätherischen Fettlösung welche in einem Fläschchen mehrere Monate aufbewahrt den Aether durch den Kork hindurch verdunstet hatte, erhielt ich einige bis 1½ Zoll lange weisse Krystalle von sehr geringer Masse und sehr dünn, die ich als krystallisirtes Fett erkannte; ihre Masse war jedoch viel zu geringe, als dass ich mehr als diess hätte feststellen können. Dem Fett hängt übrigens eine geringe Menge Pflanzenleim hartnäckig an, die sich durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin vollständig abscheiden lässt.

Da ich beabsichtige, die Untersuchung aller der hier erwähnten Substanzen fortzusetzen, hoffe ich, in einiger Zeit ein Mehreres noch über ihre Eigenschaften mittheilen zu können.

XXII.
Ueber die in Wasser löslichen Bestandtheile des Weizenklebers.

Von

Rudolph Günsberg,
Assistenten am chemischen Laboratorium der K. K. technischen Akademie zu Lemberg.

(Aus den Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien. Bd. XLIV.)

Bekanntlich wurde ursprünglich von Beccaria derjenige Bestandtheil des Weizenmehls mit dem Namen Kleber bezeichnet, welcher beim Auswaschen des Mehls in einem Tuche mit kaltem Wasser als zähe elastische Masse zurückbleibt In der Folge wurde indessen der Begriff „Kleber" von verschiedenen Autoren ganz verschieden aufgefasst und erweitert, so dass es jetzt schwer fällt zu bestimmen, was man eigentlich unter dem Namen Kleber zu verstehen habe. So umfasst z. B. Proust unter der Benennung „Kleber" alle stickstoffhaltigen Substanzen, welche in den Pflanzen vorkommen*). Auch später wurde z. B. von Fehling und Faisst in ihren Analysen der Weizenkörner, unter Kleber alle stickstoffhaltigen Substanzen der Körner mit Inbegriff des Albumins zusammengefasst, indem diese Chemiker wie noch andere den Klebergehalt aus einer Bestimmung des Stickstoffs im Ganzen berechnet haben. — Einhof will dagegen in seiner chemischen Analyse des Roggens unter Kleber nur diejenigen stickstoffhaltigen Substanzen verstanden wissen, welche in Alkohol löslich sind**). Auch Berzelius stimmte dieser Annahme bei und übertrug diesen Begriff auch auf den Kleber des Weizens***). Ebenso hat Boussingault zu seiner Analyse des Klebers den von ihm

*) Gilbert's Ann. XV, 278.
**) Gehlen's neues allgem. Journ. für Chem. V, 131.
***) Pogg. Ann. X, 248.

genannten *reinen Kleber* durch Behandeln des Klebers von Beccaria mit kochendem Weingeist dargestellt*), mit welchem Körper auch Rüling und Verdeil ihre Schwefelbestimmungen vorgenommen haben**).

Taddei scheint der erste gewesen zu sein, welcher den Weizenkleber von Beccaria durch Behandeln desselben mit Weingeist in einige Bestandtheile zerlegt hat, er nannte den in Weingeist löslichen Bestandtheil Gliadin und den darin unlöslichen Rückstand Zymom. Das Gliadin wird dargestellt***), indem man frischen Kleber mit neuen Zusätzen von Alkohol *knetet* und zwar so lange, als die Flüssigkeit bei dem Verdünnen mit Wasser noch milchig wird. Die alkoholische Lösung setzt in der Ruhe eine weisse Substanz ab und wird vollkommen durchsichtig, nach langsamer Abdunstung der klaren Lösung bleibt das Gliadin als Rückstand in honigartiger Consistenz. Daraus scheint nun mit Klarheit hervorzugehen, dass das Gliadin in kaltem Alkohol löslich ist; indessen heisst es nach demselben Autor ferner†): „Es ist (das Gliadin nämlich) leicht auflöslich in kochendem Alkohol, aber beim Erkalten wird die durchsichtige Auflösung bald trübe und behält nur eine geringe Menge von Gliadin gelöst zurück", wonach also das Gliadin in kaltem Alkohol unlöslich sein soll. — Berzelius behauptet, dass Taddei bekannten Körpern blos neue Namen gegeben hätte; Gliadin oder Pflanzenleim wäre Kleber, wie ihn Einhof aus Roggen oder Gerste abgeschieden††). Den Kleber aus Roggen hat aber Einhof, wie folgt, dargestellt: Roggenmehl wurde mit kaltem Wasser zu einem Brei angemacht und gewaschen und dadurch gesondert in Satzmehl und eine Auflösung. Aus der Lösung wurde durch Kochen das Eiweiss ausgeschieden, das Filtrat zur Honigconsistenz eingedampft und mit Alkohol digerirt welcher den *Kleber* auflöste. Aus dem Satzmehl wurde durch Schlemmen Stärke von einer grauen Substanz geschieden

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIII, 76.

**) Daselbst LVIII, 306 u. 319.

***) Schweigger's Journ. für Chem u. Phys. XXIX, 514.

†) Daselbst p. 115.

††) Pogg. Ann. X, 248.

und aus der grauen Substanz durch Alkohol *der Kleber* ausgezogen*). Der Kleber, wie ihn Einhof aus diesen beiden alkoholischen Lösungen durch Verdampfen ausgeschieden hat, müsste also zum Theil in kaltem Wasser löslich gewesen sein, der Pflanzenleim von Taddei soll dagegen ganz unlöslich sein. — Nach Berzelius ist der Pflanzenleim in *kochendem schwachen* Weingeist löslich, beim Erkalten dieser weingeistigen Lösung aber scheidet er sich mit Beibehaltung seiner Klebrigkeit wieder aus**); es ist demnach der Pflanzenleim in kaltem schwachen Weingeist unlöslich. Dagegen findet man angegeben***): dass man Gliadin oder Pflanzenleim gewinnt, indem man den Kleber von Beccaria wiederholt mit schwachem Weingeist auskocht; beim Erkalten des Weingeistes scheidet sich ein Körper in Flocken aus (das Caseïn von Dumas), während das Gliadin (Glutin nach Dumas) *gelöst* bleibt und sich daraus durch Wasser ausscheiden lässt; woraus hervorgeht, dass Gliadin auch in *kaltem* schwachen Weingeiste löslich ist.

Dumas schreibt vor†), den rohen Kleber von Beccaria zuerst mit concentrirtem, hierauf mit schwachem Weingeist zu kochen, die alkoholischen Flüssigkeiten lassen beim Erkalten eine flockige Substanz fallen, welche er Pflanzencaseïn nennt, concentrirt man dann die davon abgegossene alkoholische Lösung bis zur Syrupconsistenz und fügt Wasser hinzu, so präcipitirt sich eine breiige Masse, welche nach ihm das Glutin darstellt. Dieses Glutin wird nun bekanntlich als mit dem Gliadin von Taddei identisch angesehen und soll einen und denselben Körper darstellen. Indessen findet sich von Dumas unter den Proteïnstoffen ausser seinem Glutin auch noch das Gliadin von Taddei als ein besonderer Körper angeführt††), wo es heisst: dass man das Gliadin erhält, wenn man den Kleber von Becca-

*) Gehlen's neues allgem. Journ. d. Chem. V, 131.

**) Pogg. Ann. X, 249.

***) Handwörterbuch der reinen und angewendeten Chemie von Liebig u. Pogg. Supplementband. p. 582 u. 583.

†) Handbuch der angewendeten Chemie von J. Dumas, übersetzt von L. A. Buchner jun. VI, 380.

††) Daselbst VII, 599 u. 600.

ria mit Alkohol von 35—40° digerirt; in der Ruhe setzt sich eine weisse Substanz ab, welche *Fasern von Kleber* sind, aus der davon abgegossenen Lösung scheidet sich beim langsamen Verdampfen das Gliadin aus. In einer Anmerkung des Uebersetzers findet sich dagegen angegeben, dass Gliadin das Caseïn von Dumas vorstellt, dessen Analyse von Dumas und Cahours als die des Caseïns aus Mehl angeführt worden sein soll*). Dieser Ansicht scheint auch Mulder gewesen zu sein, indem dieser Chemiker zu seiner Analyse des Pflanzenleims das Caseïn von Dumas genommen hat**).

Aus allen diesen sich theilweise widersprechenden Angaben geht jedoch übereinstimmend hervor, dass alle Bestandtheile des Klebers in Wasser unlöslich sind. Nach Berzelius bleibt, wenn Pflanzenleim mit kaltem Alkohol behandelt wird, eine weisse, schleimige Substanz zurück***). De Saussure nannte später diese schleimige Substanz von Berzelius Mucin†), welche nach ihm dargestellt wird, indem man den heissbereiteten weingeistigen Auszug des rohen Klebers mit Wasser vermischt und bis auf $\frac{1}{16}$ verdunstet, dabei wird der Pflanzenleim grösstentheils ausgeschieden, während das Mucin gemengt mit *pflanzenleimartiger* Substanz in Lösung bleibt etc. Dieses Mucin, welches also in reinem Zustande noch nicht bekannt ist, soll demnach sogar in kaltem Wasser löslich sein, nach v. Bibra soll jedoch das Mucin mit dem Pflanzencaseïn von Dumas identisch sein?††).

Dass es aber stickstoffhaltige Substanzen der Cerealien giebt, welche in Wasser löslich sind, unterliegt wohl keinem Zweifel, und man begnügt sich für jetzt sie alle für *löslichen Kleber* zu erklären. Bei der wichtigen Rolle, welche gerade die im Wasser löslichen stickstoffhaltigen Substanzen der Cerealien in vielen Zweigen der Industrie und wohl

---

*) Handbuch der angewendeten Chemie von J. Dumas, übersetzt von L. A. Buchner jun. VII, 601.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 419.

***) Pogg. Ann X, 248.

†) Schweigg. Journ. LXIX, 188.

††) v. Bibra, Die Getreidearten und das Brod. 1. Aufl. p. 154.

auch in physiologischer Beziehung spielen, muss es indessen auffallen, dass man sich bis jetzt mit einer oberflächlichen Erklärung begnügte, welche über viele Erscheinungen nicht die geringste Aufklärung zu geben im Stande ist; ich will nur beispielsweise Folgendes anführen:

Bei der Biererzeugung bleibt bekanntlich trotzdem, dass man durch Kochen der Bierwürze alles Eiweiss ausgeschieden und durch den Hopfenzusatz die Wiederauflösung desselben beim Kochen verhindert, immer noch stickstoffhaltige Snbstanz im klaren gekochten Biere gelöst, welche bei der Gährung zur Erzeugung von neuer Hefe den Stoff liefert; diese Wirkung wird wohl von vielen Chemikern dem Mucin zugeschrieben*), als die einzig angedeutete stickstoffhaltige Substanz, welche im Wasser löslich sein soll; aber gerade dieses Mucin ist am wenigsten studirt, ja kaum bekannt. — Lässt man frisch gekochte klare Bierwürze selbst in einem verschlossenen Gefässe erkalten, so wird sie trübe und es scheidet sich ein Bodensatz ab, welcher stickstoffhaltig ist und nicht aus Hefenzellen besteht, beim Aufkochen der Flüssigkeit löst er sich wieder, und beim Erkalten scheidet er sich aufs Neue aus**). Daraus geht nun die Existenz einer stickstoffhaltigen Substanz deutlich hervor, welche in kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten sich ausscheidet; von welcher indessen nirgends eine Erwähnung zu finden ist. Bei der Ausführung dieses Versuches mit frisch gekochter klarer Bierwürze überzeugt man sich, dass, obwohl sich nach einiger Zeit ein Bodensatz bildet, die oberhalb stehende Flüssigkeit jedoch nicht klar wird, sondern Tage lang trübe bleibt; und doch muss bekanntlich bei einem guten Betriebe immer die Bierwürze auf dem sogenannten Kühlschiff in der Zeit von einigen Stunden klar werden, so dass ein trübes Aussehen der Bierwürze auf dem Kühlschiffe von dem Brauer als Zeichen einer verfehlten Procedur angesehen wird. Weder die Ursache der raschen Klärung noch des Nichteintretens derselben sind bekannt, wesshalb auch die Wis-

*) Otto u. Siemens, Landwirthschaftliche Gewerbe. 4. Aufl. p. 12.
**) Knapp, Chemische Technologie. II. Bd., p. 337.

senschaft über diesen Vorgang keine Aufklärung geben kann. — Nach C. Mulder's Angaben über das Verhalten der Diastase gegen Eiweisskörper*) könnten sich wohl die löslichen, stickstoffhaltigen Substanzen in der Bierwürze durch die Einwirkung der Diastase auf den Kleber gebildet haben, allein ich habe bei Gelegenheit der vielen Versuche, welche ich in einer von mir in Galizien auf dem Gute des Herrn Thaddäus Ritter v. Wiktor zu Swirz, nach Martin's Methode errichteten Weizenstärkefabrik, mit grossen Quantitäten Kleber zum Behufe seiner Verwerthung als Nahrungsmittel angestellt habe, die Beobachtung gemacht, dass kochendes Wasser auch aus dem rohen Kleber namhafte Quantitäten einer stickstoffhaltigen Substanz auszieht. Dieser letztere Umstand ist es auch, welcher mich hauptsächlich veranlasst hat, diesen Gegenstand einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Ich habe zu diesem Behufe erstens aus dem rohen Kleber direct durch Kochen desselben mit Wasser die darin löslichen Theile ausgezogen und ihre Natur studirt; dann aber auch den rohen Kleber auf die bekannte Art in seine Bestandtheile zerlegt und sowohl das Verhalten des rohen Klebers gegen Alkohol wie das der Bestandtheile desselben gegen kochendes Wasser untersucht und will nun in Folgendem die bis jetzt von mir erhaltenen Resultate mittheilen.

A. Verhalten des Klebers gegen kochendes Wasser.

Um mit grösseren Quantitäten von frischem Kleber diese Versuche ausführen zu können, war ich gezwungen, den Anfang dieser Arbeit in der Stärkefabrik zu Swirz vorzunehmen. 25 Pfund Kleber aus feinstem Weizenmehl bereitet, wurden frisch in einem gut verzinnten Kessel mit Wasser durch einige Stunden bei Ersatz des verdampften Wasser gekocht. Die Abkochung, welche heiss ziemlich klar und grünlichgelb gefärbt war, wurde, um sie von den etwa suspendirten Klebertheilchen zu befreien, durch ein dichtes Colirtuch geschlagen und darauf bei gelindem Feuer bis auf ein möglichst geringes Volumen eingeengt. Hierbei

*) Kopp, Jahresber. für 1858, p. 536.

bildet sich auf der Oberfläche eine dünne, gelblich gefärbte Haut, welche abgenommen, bald durch eine andere ersetzt wurde, und welche sich als beinahe reine Stärke erwiesen hat. Die eingeengte Abkochung wurde nochmals heiss colirt und über Nacht ruhig stehen gelassen. Es hatte sich darin während dieser Zeit ein starker, gallertartiger Bodensatz gebildet und die darüber stehende Flüssigkeit war grünlichgelb gefärbt und stark milchig trübe. Die Flüssigkeit, in welcher Jod einen bedeutenden Stärkegehalt anzeigte, wurde von dem Bodensatze abgegossen und in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt, der Bodensatz, welcher kein homogener Körper, sondern ein Gemenge von flockigen und klebrig schleimartigen Stoffen darstellte, wurde einstweilen unter Alkohol gegeben und so beide Theile nach Lemberg gebracht, um mit ihnen im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Gustav Wolf die nöthigen ferneren Arbeiten vorzunehmen.

Die milchig trübe Flüssigkeit hatte noch eine geringe Quantität eines schleimartigen Körpers von ganz homogenem Aussehen abgesetzt. Da es nun vorauszusetzen war, dass dieser Körper einen Hauptbestandtheil des ersten starken Bodensatzes ausmachen dürfte, habe ich denselben sorgfältig gesammelt und sein Verhalten gegen Lösungsmittel untersucht. Dieser Körper, welcher im feuchten Zustande halb durchsichtig braun gefärbt und schleimartig ist, wird nach dem Trocknen durchsichtig und spröde und dem thierischen Leim sehr ähnlich; er ist geruch- und geschmacklos, neutral und zeigt in hohem Grade alle bekannten Reactionen einer stickstoffhaltigen Substanz; gegen Lösungsmittel verhält er sich wie folgt:

a) In kaltem Wasser quillt der getrocknete Körper auf, wird weich und schleimartig, ohne sich jedoch im geringsten zu lösen; mit einer hinreichenden Menge kochenden Wassers behandelt, löst sich dagegen dieser Körper zu einer ganz klaren Flüssigkeit auf. Aus der kochenden Lösung scheidet er sich jedoch beim Erkalten derselben beinahe vollständig wieder aus und zwar in einem fein vertheilten Zu-

stande als Emulsion, so dass die heisse klare Lösung beim Erkalten undurchsichtig und weissmilchig trübe wird. (1 Theil dieses Körpers in 18,000 Theilen Wasser kochend gelöst, zeigt noch beim Erkalten wahrnehmbare Trübung.) Aus der milchigen Flüssigkeit setzt sich wohl der Körper nach einiger Zeit grösstentheils als zusammenhängende Masse in seiner ursprünglichen Gestalt wieder ab, jedoch vollständig sehr selten und unter mir noch unbekannten Umständen, gewöhnlich bleibt die oberhalb stehende Flüssigkeit selbst nach mehreren Wochen noch stark milchig trübe.

b) In starkem Alkohol und in Aether ist dieser Körper unlöslich, übergiesst man ihn im feuchten, halbflüssigen Zustande mit ganz starkem Weingeist, so wird letzterer milchig und der Körper verwandelt sich in eine weisse, seidenglänzende, elastische Masse, welche an den Wänden des Gefässes haften bleibt. In schwachem Weingeist von ungefähr 50° Tralles löst sich jedoch dieser Körper schon in der Kälte vollständig, setzt man daher zur trüben, beim Erkalten der kochenden wässrigen Lösung entstandenen Emulsion Weingeist in gehörigem Verhältniss hinzu, so klärt sie sich augenblicklich und vollständig. Sowohl aber durch Zusatz von Wasser als auch von mehr Weingeist trübt sich diese weingeistige Lösung wieder. Beim Abdampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich daraus der Körper in seiner ursprünglichen Gestalt wieder aus.

Dieses Verhalten des Körpers gegen Wasser und Weingeist wurde zu seiner Darstellung aus dem ersten starken Bodensatze benutzt. Der letztere wurde nämlich zuerst mit kaltem Wasser so lange gewaschen, als sich noch etwas löste oder abschlemmen liess, der Rückstand, welcher zusammenhängend und eine schleimartige Consistenz besass, wurde mit Weingeist von 55° Tralles behandelt, filtrirt und die weingeistige Lösung im Wasserbade eingeengt, der daraus ausgeschiedene Körper wurde dann in kochendem Wasser gelöst, heiss filtrirt und aus dieser wässrigen Lösung durch Einengen auf dem Wasserbade wieder ausgeschieden. Dampft man die wässrige Lösung dieses Körpers zur Trockne ein, so bleibt er als eine durchsichtige, bräun-

lich gefärbte, spröde Masse zurück, welche aber schon theilweise in eine unlösliche Modification übergegangen ist, so dass sie sich dann weder in kochendem Wasser noch in schwachem Weingeist vollständig löst; behandelt man dagegen die ausgeschiedene schleimartige Masse im feuchten Zustande mit starkem Weingeist, so verwandelt sie sich in die oben erwähnte elastische Masse, welche unter Alkohol einige Zeit liegen gelassen, hart und brüchig wird und dann auch nach dem Trocknen bei 100° C. sowohl in kochendem Wasser als schwachem Weingeist löslich bleibt.

Zu der milchig trüben Flüssigkeit, welche, wie oben angegeben, in den Flaschen aufbewahrt war und darin noch einen geringen Absatz gebildet hatte, wurde ebenfalls etwa ein gleiches Volumen starker Weingeist hinzugesetzt, es wurde dadurch ein weisser, flockiger Körper niedergeschlagen, welcher sich jedoch als beinahe reine Stärke erwiesen hat, die darüberstehende ziemlich klare und gelb gefärbte Flüssigkeit wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich noch eine geringe Quantität des oben beschriebenen schleimartigen Körpers ausgeschieden hatte. Die von diesem Absatze decantirte Flüssigkeit, welche auch nach dem Erkalten vollkommen klar blieb, wurde zur Trockne gebracht und so ein rothbrauner, durchsichtiger Rückstand erhalten, welcher indifferent, stickstoff- und schwefelhaltig und in kaltem Wasser vollkommen löslich ist.

Beim Kochen des rohen Klebers mit Wasser erhält man demnach zwei in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen und zwar:

1. Einen blos in *kochendem* Wasser löslichen und beim Erkalten sich ausscheidenden *leimartigen* Körper.
2. Einen auch in *kaltem* Wasser löslichen Körper.

B. Verhalten des Klebers gegen Weingeist.

Durch Kochen des rohen Klebers von Beccaria mit Weingeist wird ersterer nach der gegenwärtigen Ansicht bekanntlich in drei Bestandtheile zerlegt, in Pflanzenleim, Pflanzencaseïn und Pflanzenfibrin. Wenn man indessen das Verhalten des rohen Klebers gegen Weingeit näher untersucht, so gelangt man zur Ueberzeugung, dass das Caseïn des

Klebers als kein besonderer Körper angesehen werden kann, sondern als Gemenge von Pflanzenleim und Klebertheilchen angesehen werden muss, und dass die ersten Angaben von Taddei auch die richtigsten sind.

Wird nämlich der rohe Kleber nach der Vorschrift von Taddei mit kaltem *schwachen* Weingeist wiederholt geknetet bis nichts mehr aufgenommen wird, und colirt man diese Lösung durch ein dichtes Tuch, so erhält man doch eine trübe Flüssigkeit, in welcher sich nach etwa 24 Stunden graulichweisse Flocken absetzen; diese Flocken, welche auch in kochendem Weingeist unlöslich sind, bestehen offenbar, wie es auch Taddei angiebt, aus Fasern von Kleber, welche mitgerissen werden, jedoch gemengt mit mehr oder weniger Stärke, je nachdem der Kleber mehr oder weniger gut ausgewaschen wurde.

Setzt man zu der so gewonnenen, von diesen Flocken abfiltrirten, klaren Lösung des Gliadins starken Alkohol hinzu, so wird sie stark milchig trübe; erhitzt man diese trüb gewordene Lösung zum Kochen, so klärt sie sich, beim Erkalten aber trübt sie sich von Neuem; durch behutsames Zusetzen von Wasser zu dieser durch Alkohol trüb gewordenen Lösung wird sie ebenfalls klar und bei Zusatz von mehr Wasser trübt sie sich wieder. Daraus geht nun hervor, dass das Gliadin oder der Pflanzenleim in kaltem Wasser und in *kaltem starken* Alkohol unlöslich ist, dagegen in *kochendem starken* und auch in *kaltem schwachen* Weingeist sich vollständig löst. (In *kochendem schwachen* Weingeist ist das Gliadin bedeutend mehr löslich als in kaltem, so dass sich beim Erkalten dieser kochenden Lösung ebenfalls ein Theil des Gliadins ausscheidet.) Diese Thatsache erklärt nun zugleich die oben angeführten, sich theilweise widersprechenden Angaben der Chemiker in Betreff der Löslichkeit des Gliadins, welche sich theils auf stärkeren, theils auf schwachen Weingeist beziehen.

Wird die auf die eine oder andere Art gewonnene klare alkoholische Lösung des Gliadins auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, so giebt diese trockene Masse an *kaltes Wasser* einen dunkelbraun gefärbten stickstoff- und schwefelhaltigen Körper ab; man bekommt nämlich, wenn

man das Gliadin mit kaltem Wasser behandelt, eine dunkelbraun gefärbte Lösung, welche zur Trockne eingedampft, den erwähnten Körper zurücklässt, und welcher der von mir oben angeführten, in kaltem Wasser löslichen Substanz, die man beim Kochen des Klebers mit Wasser erhält, völlig gleich ist. Behandelt man darauf den in kaltem Wasser unlöslichen Rückstand, das Gliadin nämlich, mit kochendem Wasser, so bekommt man eine klare Flüssigkeit, welche sich aber beim Erkalten stark trübt, und aus welcher sich beim Abdampfen auf dem Wasserbade derselbe leimartige Körper ausscheidet, welchen man direct durch Kochen des Klebers mit Wasser erhält, und welchen ich oben beschrieben habe.

Die Analyse dieser Substanzen hat nicht nur die völlige Identität des durch directes Kochen des Klebers mit Wasser gewonnenen leimartigen Körpers, mit dem durch Kochen des Gliadins dargestellten bestätigt, sondern zugleich auch die Gewissheit gegeben, dass dieser leimartige, in kochendem Wasser lösliche Körper ein *Bestandtheil* des Klebers ist, und dass der Körper, welcher bis jetzt Gliadin oder Pflanzenleim genannt wurde, ein Gemenge zweier Substanzen ist, welche sowohl in ihrem Verhalten als in ihrer Zusammensetzung ganz verschieden sind.

Noch im vorigen Jahre habe ich nämlich die Analyse des reinen, durch Kochen des Klebers mit Wasser gewonnenen leimartigen Körpers bei 130° C. im Lufttrockenapparate getrocknet, durch Verbrennen desselben mit Kupferoxyd im Sauerstoffgase und im Platinschiff ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

I. 0,4135 Grm. Substanz gaben 0,2517 Grm. Wasser und 0,7965 Grm. Kohlensäure und hinterliessen im Schiff 0,0019 Grm. Asche.

II. 0,3745 Grm. Substanz gaben 0,2285 Grm. Wasser und 0,7127 Grm. Kohlensäure und hinterliessen im Schiff 0,0015 Grm. Asche.

III. 0,4736 Grm. Substanz gaben 0,2853 Grm. Wasser und 0,9160 Grm. Kohlensäure (die Asche ging verloren).

IV. 0,3455 Grm. Substanz gaben 0,2115 Grm. Wasser und 0,6683 Grm. Kohlensäure und hinterliessen im Schiff 0,0012 Grm. Asche.

V. 0,3645 Grm. Substanz gaben 0,2230 Grm. Wasser und 0,7043 Grm. Kohlensäure und hinterliessen im Schiff 0,0015 Grm. Asche.

I. 0,4625 Grm. Substanz lieferten 1,2970 Grm. Platinsalmiak und geglüht 0,5735 Grm. Platin.

II. 0,4580 Grm. Substanz lieferten 1,2865 Grm. Platinsalmiak und geglüht 0,5655 Grm. Platin.

III. 0,3980 Grm. Substanz lieferten 0,4945 Grm. Platin.

IV. 0,3860 Grm. Substanz lieferten 1,0985 Grm. Platinsalmiak und geglüht 0,4860 Grm. Platin.

Diese Resultate ergeben, auf 100 Theile berechnet, eine Zusammensetzung von

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Kohlenstoff	52,52	51,91	54,45	52,76	52,67	52,46
Wasserstoff	6,74	6,75	6,66	6,80	6,77	6,74
Stickstoff	17,60	17,66	17,64	17,87	—	17,69
Asche	0,46	0,40	—	0,35	0,41	0,41

Diese Substanz besteht demnach nach Abzug von 0,41 p.C. Asche in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	52,68
Wasserstoff	6,77
Stickstoff	17,76
Sauerstoff	22,79

In diesem Jahre wurde dieser Körper durch Kochen des Klebers mit Wasser von Neuem dargestellt und analysirt.

I. 0,2667 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei und doppelt-chromsaurem Kali verbrannt, 0,1650 Grm. Wasser und 0,5141 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2112 Grm. Substanz lieferten 0,5945 Grm. Platinsalmiak, welches einer procentischen Zusammensetzung von

Kohlenstoff	52,56
Wasserstoff	6,86
Stickstoff	17,78

entspricht, was also mit dem Ergebnisse der vorjährigen Analysen übereinstimmt.

Ausserdem habe ich durch Behandeln des rohen Weizenklebers mit Alkohol auf die bekannte Art das Gliadin (Pflanzenleim) dargestellt, ein kleiner Theil davon wurde unverändert behalten, der grösste Theil aber so lange wiederholt mit Wasser gekocht, bis letzteres beim Erkalten sich nicht mehr trübte. Die heiss filtrirten Abkochungen wurden auf dem Wasserbade eingeengt und so der leimartige Körper ausgeschieden; sowohl dieser als auch der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand des Gliadin wurden getrocknet pulverisirt und mit Aether vom Fett befreit. Die Analyse dieser aus dem Gliadin dargestellten leimartigen Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0,2770 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei und doppelt-chromsaurem Kali verbrannt 0,1720 Grm. Wasser und 0,5360 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2825 Grm. Substanz gaben 0,1743 Grm. Wasser und 0,5440 Grm. Kohlensäure.

I. 0,3175 Grm. Substanz lieferten 0,8815 Grm. Platinsalmiak.

Dieses entspricht auf 100 Theile berechnet:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	52,78	52,53	52,65
Wasserstoff	6,89	6,87	6,88
Stickstoff	17,45	—	17,45

Sowohl durch die gleiche Zusammensetzung als auch durch ihre gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie ich sie unten angeben werde, ist die völlige Identität der Körper aus diesen beiden verschiedenen Darstellungsarten unzweifelhaft dargethan. Da dieser leimartige in kochendem Wasser lösliche Körper einen geringeren Kohlenstoff- und einen höheren Stickstoffgehalt besitzt als das Gliadin, so muss, wenn ersterer Körper nicht durch Zersetzung des Gliadins beim Kochen erst entsteht, sondern schon im Kleber enthalten ist, offenbar der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand des Gliadin in demselben Verhältnisse einen höheren Kohlenstoff- und einen niedreren Stickstoffgehalt besitzen als das Gliadin.

Ich habe desshalb noch sowohl das unveränderte Gliadin als auch den ausgekochten Rückstand desselben der Analyse unterzogen und folgende Resultate erhalten:

I. 0,2975 Grm. *Gliadin* gaben mit chromsaurem Blei und doppelt-chromsaurem Kali verbrannt 0,1920 Grm. Wasser und 0,5870 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3205 Grm. *Gliadin* lieferten 0,8105 Grm. Platinsalmiak.

I. 0,3365 Grm. *ausgekochter Rückstand des Gliadins* gaben 0,2210 Grm. Wasser und 0,6715 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3185 Grm. *ausgekochter Rückstand des Gliadins* lieferten 0,7150 Grm. Platinsalmiak.

Stellt man die daraus auf 100 Theile berechnete Zusammensetzung dieser drei Körper neben einander, so ergiebt sich für:

	Gliadin.	Leimart.	Rückstand.
Kohlenstoff	53,82	52,56	54,41
Wasserstoff	7,16	6,86	7,28
Stickstoff	15,88	17,78	14,10

woraus nun unzweifelhaft hervorgeht, dass der leimartige, in kochendem Wasser lösliche Körper ein *Bestandtheil* des Klebers ist.

Nachdem ich nun bereits oben die physikalischen Eigenschaften dieses leimartigen Körpers beschrieben habe, will ich noch in Folgendem das Verhalten dieses Körpers gegen Reagentien anführen.

1) Gegen Säuren und Alkalien verhält sich dieser Körper eigenthümlich. Setzt man nämlich zu kaltem Wasser eine Spur irgend einer Säure, so dass es kaum sauer reagirt, so löst dieses angesäuerte Wasser auch in der Kälte den Körper mit Leichtigkeit, und ohne dass dadurch die Säure neutralisirt wird. Durch Zusatz aber von nur etwas mehr Säure entsteht in der Lösung eine starke Trübung, welche bei Zusatz von mehr Säure wieder verschwindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt dieser Körper gegen Alkalien.

2) In concentrirter Salzsäure löst sich dieser Körper; beim Kochen der sauren Lösung färbt sich dieselbe lichtbraun mit einem Stich ins Violette.

3) Mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker in Berührung färbt sich der Körper nicht violett, allein der Körper löst sich in der Schwefelsäure allmählich, und in dem Maasse, als er sich löst, färbt sich die Lösung anfangs rosenroth und nach vollständiger Lösung (welche etwa nach 24 Stunden erfolgt) dunkelviolettroth.

4) Beim Digeriren desselben mit verdünnter Salpetersäure bleibt ein gelber Rückstand, welcher in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, durch Alkalien färbt sich dieser Rückstand zuerst braunroth und löst sich dann zu einer orangegelben Flüssigkeit, welche Lösung mit den meisten Metalloxyden amorphe Niederschläge bildet. Von concentrirter Salpetersäure wird der Körper unter Zersetzung vollständig gelöst.

5) Durch gelbes und rothes Blutlaugensalz wird die Lösung dieses Körpers in angesäuertem Wasser gefällt.

6) Galläpfelinfusion bringt in der heissen Lösung des Körpers einen schmutzig-bräunlichgelben Niederschlag hervor, welcher in Säuren unlöslich, in Alkalien aber löslich ist.

7) Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche mit Ammon bis zur Entstehung der dunkelrothen Farbe versetzt worden ist, bringt in der heissen Lösung einen dunkelorangefarbenen Niederschlag hervor, welcher sich beim Schütteln zu einer zusammenhängenden rothen elastischen Masse vereinigt, die trocken, hart und brüchig wird, in Säuren unlöslich ist, beim Erhitzen jedoch sich löst. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd bewirkt keine Fällung.

8) Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd bringen keine Fällungen hervor.

9) Sublimatlösung und die von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringen weisse Niederschläge hervor, welche sich beim Schütteln theilweise zu einer elastischen schaumartigen Masse zusammenziehen, die an den Wänden des Gefässes anhängt.

10) Leitet man durch die heisse Lösung Chlorgas, so umzieht sich jede eintretende Blase mit einer dünnen, zähen, weissen Haut, welche auf die Oberfläche mitfolgt, wo alle Häutchen nach dem Bersten der Blasen sich zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen; während sich am

Boden eine klebrige Substanz abscheidet. Beide Verbindungen riechen im feuchten Zustande stark nach Chlor, an der Luft trocknen sie ein, die erstere zu einer weissen leicht zerreiblichen Masse, die letztere dagegen zu einem harten durchsichtigen, gelbgefärbten, dem trocknen Leim sehr ähnlichen Körper.

11) In der klaren weingeistigen Lösung dieses Körpers entsteht durch Einleiten von Kohlensäure *keine* Fällung.

Man sieht wohl, dass ich mit diesem Körper alle diejenigen Reactionen vorgenommen habe, durch welche jetzt hauptsächlich die Albuminkörper und die Leimarten charakterisirt sind. Durch einige dieser angeführten Reactionen, durch seinen Stickstoffgehalt und völligen Mangel an Schwefel, und besonders durch die Eigenschaft sich in kochendem Wasser zu lösen und beim Erkalten gewissermassen zu gerinnen, besitzt dieser leimartige Körper des Klebers unleugbar eine grosse Analogie mit dem thierischen Leim.

So viel aber geht mit Gewissheit aus dem Mitgetheilten hervor, dass die *bis jetzt* Caseïn und Pflanzenleim genannten Körper, welche als besondere Bestandtheile des Klebers betrachtet wurden, keineswegs solche sind, und dass der Kleber des Weizens sich in folgende Theile zerlegen lässt:

1) In einen weder in Weingeist noch in kochendem Wasser löslichen Körper (Fibrin des Klebers).

2) In einen in Weingeist löslichen, in kochendem Wasser aber unlöslichen Körper (sogenanntes Caseïn des Klebers), und

3) in einen in Weingeist und kochendem Wasser löslichen Körper (sogenannter Leim des Klebers).

Obwohl der Name Caseïn für den in kochendem Wasser unlöslichen Rückstand des Gliadins nicht ganz gerechtfertigt erscheint, so erachte ich es doch für zweckmässig ihn beizubehalten, da für jetzt noch kein passender Name vorhanden ist. Die Zerlegung des Klebers in diese drei Bestandtheile geschieht am zweckmässigsten auf folgende Art: Man knetet den möglichst gut ausgewaschenen rohen Kleber zuerst mit kaltem Weingeist von ungefähr 60°

Tralles so lange, als der Auszug sich noch bei Zusatz von Wasser trübt, und kocht ihn darauf zuerst mit demselben schwachen, dann aber mit starkem Weingeist wiederholt aus, so lange noch etwas ausgezogen wird. Nach 24 Stunden werden sämmtliche Auszüge filtrirt (was sehr leicht geht, wenn man nöthigenfalls die Filter wechselt) und die klare Lösung bis auf die Hälfte abdestillirt. Der Rückstand aus der Retorte wird noch heiss in eine Schale gegeben und auf dem Wasserbade, zweckmässig unter Zusatz von Wasser, bis auf ein ganz geringes Volumen eingeengt. Nach dem völligen Erkalten wird die geringe Menge Flüssigkeit von dem beinahe ganz ausgeschiedenen Gliadin abgegossen, letzteres wird dann zuerst mit kaltem Wasser behandelt, um die darin etwa noch enthaltenen löslichen Stoffe auszuziehen, und darauf längere Zeit wiederholt mit Wasser gekocht bis die letzte Abkochung nach dem Erkalten nicht mehr trübe wird. Alle diese Abkochungen werden heiss filtrirt und die trübe Flüssigkeit dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Die Existenz des in kochendem Wasser löslichen Körpers in den Cerealien scheint mir über die oben angedeuteten Erscheinungen beim Bierbrauen völligen Aufschluss zu geben, und ich habe bereits Vorkehrungen getroffen, in der Brauerei des Herrn Klein in dieser Beziehung Versuche anstellen zu können. Ebenso bin ich mit der Untersuchung des in kaltem Wasser löslichen oben angeführten Körpers beschäftigt.

XXIII.
Ueber die bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Strychnin entstehenden Verbindungen.

Von

Ed. Ménétriès.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. t. IV.*)

Strychnin und Bromäthylen in einer Glasröhre eingeschmolzen und eine viertel Stunde lang im Wasserbade bis auf 100° erhitzt, liefert beim Erkalten eine seidenglänzende weisse Masse, die bei einem Ueberschusse von Bromäthylen eine breiartige Beschaffenheit hat; es ist nöthig Bromäthylen im Ueberschusse anzuwenden oder auch ein wenig Weingeist, welcher die Verbindung theilweise auflöst und somit ein Zusammenballen der Masse verhindert, durch welches ein Theil des Strychnins der Einwirkung des Bromäthylens entzogen werden könnte. Nach beendigter Reaction bringt man den ganzen Inhalt der Glasröhre in einen Kolben und destillirt davon das Bromäthylen und den angewandten Weingeist ab; der zu einer weissen Masse eingetrocknete Rückstand wird mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die Verbindung zu einer wasserklaren Flüssigkeit auflöst. Beim Erkalten krystallisirt schon ein grosser Theil heraus; beim Verdunsten aber erhält man grosse vielfach verwachsene Krystallblättchen.

Diese Krystalle sind ein wasserfreies Salz, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Weingeist. Durch Ammoniak oder fixe Alkalien wird seine Lösung nicht gefällt; mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure zusammengebracht zeigt es dieselbe eigenthümliche Färbung wie das reine Strychnin. Mit saurem chromsauren Kali, Platinchlorid und Quecksilberchlorid giebt es Niederschläge der entsprechenden Doppelsalze. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen Niederschlag

von Bromsilber; aus der Analyse ergab sich aber, dass auf diesem Wege nur die Hälfte des in der Verbindung enthaltenen Broms ausgefällt werden konnte, dass aber die andere Hälfte latent gebunden sei, und nur durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd entfernt werden könne.

I. 0,4689 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,171 Grm. Bromsilber, entsprechend 15,48 p.C. Brom.

II. 0,4671 Grm. gaben beim Kochen mit frischgefälltem Silberoxyd und Behandeln des Niederschlags mit verdünnter Salpetersäure 0,3394 Grm. Bromsilber, entsprechend 30,9 p.C. Brom.

III. 0,6472 Grm. der durch Einwirkung von Bromäthylen auf Strychnin erhaltenen Verbindung gaben mit Kupferoxyd und einer Vorlage von Kupferdrehspähnen verbrannt:

1,2477 Grm. Kohlensäure, entsprechend 52,58 p.C. Kohlenstoff.

0,2943 Grm. Wasser, entsprechend 5,06 p.C. Wasserstoff.

IV. 0,3528 Grm. derselben Substanz gaben:

0,6827 Grm. Kohlensäure, entsprechend 52,78 p.C. Kohlenstoff.

0,1593 Grm. Wasser, entsprechend 5,03 p.C. Wasserstoff.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
23 At.	Kohlenstoff	276	52,87			52,58	52,78
26 „	Wasserstoff	26	4,98			5,06	5,03
2 „	Stickstoff	28	5,36				
2 „	Sauerstoff	32	6,13				
1 „	Brom	80	15,33	15,48	30,9		
1 „	Brom	80	15,33				
		522	100,00				

Daraus ergiebt sich folgende empirische Formel: $C_{23}H_{26}N_2O_2Br_2$, und vergleicht man diese Verbindung mit der von A. W. Hofmann dargestellten durch Einwirkung von Bromäthylen auf Trimethylamin, so findet man dass das Strychnin gleich dem Trimethylamin sich mit Bromäthylen zu gleichen Molekülen vereinigt. Versetz-

Untersuchungen deuteten entschieden darauf hin, dass das Bromäthylen als Bromäthyl den Wasserstoff in dem entstandenen Bromammonium vertritt, und somit würde die rationelle Formel ähnlich der von A. W. Hofmann für das Trimethylamin aufgestellten sein:

Strychninverbindung. Methylverbindung*).

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\ C_2\,H_4Br\end{matrix}\right\}N_2\,.\,Br, \qquad \left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\}N\,.\,Br,$$

und die Strychninverbindung würde mit Recht Strychninbromäthylbromür genannt werden können.

Behandelt man eine Lösung der eben erwähnten Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd und entfernt durch vorsichtiges Zusetzen von Salzsäure das überschüssige Silber, so erhält man im Filtrat eine neue Verbindung, ein salpetersaures Salz, welches nur noch das latent gebundene Brom enthält. Es krystallisirt in weissen feinen Nadeln, ist leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in kaltem, und seine Lösung giebt weder mit Ammoniak noch Kalilauge einen Niederschlag. Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure giebt es die Strychninreaction.

0,4171 Grm. getrocknete Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,8352 Grm. Kohlensäure, entsprechend 54,62 p.C. Kohlenstoff, und 0,198 Grm. Wasser, entsprechend 5,27 p.C. Wasserstoff.

			Berechnet.	Gefunden.
23 At.	Kohlenstoff	276	54,76	54,62
26 „	Wasserstoff	26	5,16	5,27
5 „	Sauerstoff	80	15,87	
3 „	Stickstoff	42	8,34	
1 „	Brom	80	15,87	
		504	100,00	

Diess entspricht folgender Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\ C_2\,H_4Br\end{matrix}\right\}N_2\,.\,NO_3.$$

und das Salz ist also salpetersaures Strychninbromäthyl. Auf dieselbe Weise stellt man das schwefelsaure Strychninbromäthyl dar, indem man eine Lösung der primitiven Verbindung, des Strychninbromäthylbromürs mit schwefelsaurem Silberoxyd behandelt und den Ueberschuss des

*) Jahresbericht der Chemie. 1849. p. 384.

letzteren durch vorsichtiges Zusetzen von Salzsäure entfernt. Das so erhaltene Salz entspricht der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\ C_2\ H_4Br\end{matrix}\right\}N_2 . SHO_4.$$

Aus diesem Salze nun stellt man leicht das salzsaure Salz dar, indem man eine Auflösung desselben mit Barytwasser versetzt und den entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt; das Filtrat erhitzt man bis zum Sieden, während man einen Strom Kohlensäuregas hineinleitet, um den Ueberschuss des Baryts als kohlensauren Baryt auszufällen; die darauf filtrirte wasserhelle, alkalisch reagirende Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure und erhält so ein schwer krystallisirbares salzsaures Strychninbromäthyl, welches mit Platinchlorid einen hell orangegelben Niederschlag des Platindoppelsalzes giebt.

I. 0,5831 Grm. Platinsalz gaben 0,0887 Grm. Platin, entsprechend 15,23 p.C. Platin.

II. 0,3648 Grm. Platinsalz gaben 0,0556 Grm. Platin, entsprechend 15,24 p.C. Platin.

			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
23 At.	Kohlenstoff	276	42,64		
26 „	Wasserstoff	26	4,02		
2 „	Sauerstoff	32	4,94		
2 „	Stickstoff	28	4,33		
1 „	Platin	98,7	15,25	15,23	15,24
3 „	Chlor	106,5	16,46		
1 „	Brom	80,0	12,36		
		647,2	100,00		

Diess entspricht der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\ C_2H_4Br\end{matrix}\right\}N_2 . Cl . PtCl_2.$$

Aus den Analysen des Platindoppelsalzes ersieht man, dass die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte alkalische Lösung eine Ammoniumbase, das Strychninbromäthylammoniumoxydhydrat von folgender Zusammensetzung enthält:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}N_2O_2\\ C_2H_4Br\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Ich bemühte mich nun zwar auch die isolirte Basis in krystallisirtem Zustande zu erhalten, aber erfolglos, denn

selbst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknete sie zu einer harzähnlichen Masse ein.

Digerirt man eine Lösung des primitiven Strychninbromäthylammoniumbromürs einige Zeit in der Wärme mit frisch gefälltem Silberoxyde, so färbt sich die Flüssigkeit plötzlich weinroth, und sie reagirt dann stark alkalisch; weiteren Untersuchungen zufolge ist anzunehmen, dass das Radical Aethyl sich in Vinyl umgesetzt hat, und demnach enthält die stark alkalisch reagirende, weinrothe Flüssigkeit eine Ammoniumbase: Strychninvinylammoniumoxydhydrat:

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{22}N_2O_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Dampft man die weinrothe Lösung der bromfreien Basis ein, so erhält man eine weisse Salzmasse; manchmal bilden sich Krystalle, deren Untersuchung aber gezeigt hat, dass sie noch von unzersetzter bromhaltiger Verbindung herrühren, indem man nicht lange genug und nicht mit einer genügenden Menge Silberoxyd digerirt hatte. Die bromfreie Basis ist leichtlöslich in Wasser; mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt sie vorübergehend eine violette Färbung. Die Basis wird aus ihrer Lösung weder durch Ammoniak noch durch Kalilauge gefällt; mit saurem chromsauren Kali giebt sie einen gelben Niederschlag von saurem chromsauren Strychninvinylammoniumoxyd:

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{22}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2 . Cr_2HO_4.$$

I. 0,5763 Grm. Substanz gaben 1,2205 Grm. Kohlensäure, entsprechend 57,74 p.C. Kohlenstoff und 0,306 Grm. Wasser, entsprechend 5,90 p.C. Wasser.

II. 0,2615 derselben Substanz im Platintiegel geglüht gaben 0,0837 Grm. Chromoxyd, entsprechend 20,96 p.C. Chromsäure.

23 At. Kohlenstoff	276	57,57	57,74	
26 „ Wasserstoff	26	5,42	5,90	
3 „ Sauerstoff	48	10,01		
2 „ Stickstoff	28	5,85		
1 Mol. Chromsäure	101,4	21,15		20,96
	479,4	100,00		

Die weinrothe Lösung der Basis giebt mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten als weisses krystallinisches Pulver ausscheidet; mit Jodkalium giebt sie einen weissen Niederschlag, der sich nicht löst; mit Zinnchlorür giebt sie auch einen weissen Niederschlag, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschusse des Reagens auflöst.

Durch Säuren oder Einleiten von Chlor verschwindet die weinrothe Färbung. Die Lösung der Base mit Salzsäure gesättigt liefert ein leicht lösliches salzsaures Salz von der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2 . Cl.$$

0,1076 Grm. Substanz gaben 0,0396 Chlorsilber, welches 9,10 p.C. Chlor entspricht:

			Berechnet.	Gefunden.
23 At.	Kohlenstoff	276	69,61	
25 „	Wasserstoff	25	6,31	
2 „	Sauerstoff	32	8,07	
2 „	Stickstoff	28	7,06	
1 „	Chlor	35,5	8,95	9,10
		396,5	100,00	

Dieses salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid einen hellorangegelben Niederschlag des Platinsalzes, welches den Analysen zufolge folgender Formel entspricht:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2 . Cl . PtCl_2.$$

I. 0,2131 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,0373 Grm. Platin, entsprechend 17,50 p.C.

II. 0,3865 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,6875 Grm. Kohlensäure, entsprechend 48,51 p.C. Kohlenstoff und 0,1572 Grm. Wasser, entsprechend 4,50 p.C. Wasserstoff.

III. 0,2537 Grm. auf dieselbe Art verbrannt gaben 0,453 Grm. Kohlensäure, entsprechend 48,67 p.C. Kohlenstoff und 0,099 Grm. Wasser, entsprechend 4,33 p.C. Wasserstoff,

			Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
23 At.	Kohlenstoff	276	48,75		48,51	48,67
25 „	Wasserstoff	25	4,41		4,5	4,33
2 „	Sauerstoff	32	5,65			
2 „	Stickstoff	28	4,95			
3 „	Chlor	106,5	18,81			
1 „	Platin	98,5	17,43	17,50		
		566,2	100,60			

Die weinrothe Lösung des Strychninvinylammoniumoxyds mit Schwefelsäure neutralisirt und dazu noch eben so viel Säure hinzugesetzt, liefert beim Verdunsten Krystalle des sauren schwefelsauren Salzes von der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2 . SHO_4.$$

0,2630 Grm. dieses Salzes gaben 0,1421 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0547 Grm. Schwefelsäure.

	Nach der obengenannten Formel berechnet.	Gefunden.
1 Molekül Schwefelsäure	= 20,96	29,79 p.C.

Ich füge nun noch einige Notizen über die Substitutionsproducte der oben erwähnten Verbindungen hinzu.

Das reine Strychnin*) bildet, wie bekannt, mit concentrirter Salpetersäure übergossen, einen in dieser Säure löslichen Körper, der durch Wasser ausgeschieden wird und in siedendem Alkohol löslich ist; von Alkalien wird die Lösung braun gefärbt. Wie schon Gerhardt bemerkte, so zersetzt sich der Körper beim Erhitzen im trocknen Zustande plötzlich mit Explosion. Nicholson und Abel führen diesen Körper als salpetersaures Nitrostrychnin an, doch sind nähere Nachweise oder Analysen nicht gegeben. Dasselbe Präparat stellte ich dar, indem ich Strychnin in starker Salpetersäure erwärmte und rasch eindampfte, wodurch ich büschelförmig verwachsene, orangefarbige Krystallnadeln erhielt, welche beim Erhitzen sich plötzlich mit schwacher Explosion und unter Abscheidung salpetrigen Dampfes zersetzten. Auf ähnliche Weise behandelte ich nun die oben beschriebenen Verbindungen und erhielt:

*) Handwörterb. der reinen u. angew. Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Bd. VIII, p. 358.

1) Aus der primitiven Verbindung, nämlich aus dem Strychninbromäthylammoniumbromür durch Behandeln mit Salpetersäure eine orangefarbige Verbindung, welche beim Erhitzen dieselben Erscheinungen darbot, und sonach ein salpetersaures Nitrostrychninäthylbromür sein dürfte.

2) Erhielt ich eine Nitroverbindung, indem ich eine Lösung von salpetersaurem Strychninbromäthylammoniumoxyd mit einem Ueberschusse von Salpetersäure stark eindampfte, wobei ein hellgelbes Salz in feinen Nadeln herauskrystallisirte. Aus den Analysen (die nie einen beständigen Gehalt an Kohlenstoff gaben, sondern von 10 bis 15 p.C. variirten) erwies sich, dass es nicht das ursprüngliche salpetersaure Strychninsalz sei; beim Erhitzen verpuffte es nicht, sondern die Masse blähte sich nur stark auf, unter Zurücklassung einer glänzenden Kohle.

3) Endlich erhielt ich eine Nitroverbindung von der bromfreien Base, indem ich zu einer Lösung von Strychninvinylammoniumoxydhydrat Salpetersäure zusetzte; es fiel sogleich oder nach kurzer Zeit, je nachdem die Lösung mehr oder weniger concentrirt war, ein weisses krystallinisches Pulver zu Boden, welches sich nur in concentrirter Säure löste und durch Wasser wieder gefällt wurde, in Salpetersäure gelöst und stark eingedampft aber einen orangerothen Körper lieferte, welcher beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzte. Die Einwirkung der Salpetersäure ist etwa durch folgendes Schema zu verdeutlichen.

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{22}O_2N_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O + 2NHO_3 = \left.\begin{matrix} C_{21}H_{21}(NO_2)O_2N_2 \\ C_2H_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O + 2H_2O.$$

Die Elementaranalyse dieser complexeren Verbindung wurde ausgeführt und gab der Formel entsprechende Resultate.

0,1566 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und einer Vorlage von Kupferspähnen 0,3378 Grm. Kohlensäure, entsprechend 58,74 p.C. Kohlenstoff und 0,0747 Grm. Wasser, entsprechend 5,30 p.C. Wasserstoff.

			Berechnet.	Gefunden.
23 At.	Kohlenstoff	276	58,97	58,74
24 „	Wasserstoff	24	5,13	5,30
4 „	Stickstoff	56	11,97	
7 „	Sauerstoff	112	23,93	
		468	100,00	

Mit Chlor giebt das Strychnin, wie Pelletier*) gezeigt hat, Substitutionsproducte, und ebenso stellte ich ein Trichlorostrychninvinyl dar:

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}.$$

Dieser Körper bildet sich, wenn man Chlorgas in die weinrothe Lösung des Strychninvinylammoniumoxyds leitet; es überkleidet sich dann jede Blase von Chlor mit einem weissen Körper, der beim Entweichen des Gases in der Flüssigkeit aufgeschwemmt wird, zugleich entfärbt sich die Lösung und reagirt sauer. Dieser weisse Körper löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Bei 160° zersetzt er sich, wird schwarz und verkohlt unter Entweichung von Chlorwasserstoff.

Die Lösung, in welche Chlorgas geleitet worden war, hatte sich entfärbt; durch Filtration von dem weissen Körper getrennt, wurde sie eingedampft und erhielt dabei ihre weinrothe Farbe wieder; die Analyse eines daraus gefällten Platindoppelsalzes entsprach nicht der Zusammensetzung eines salzsauren Salzes, und daher vermuthe ich, dass sich in der Lösung vielleicht ein Chlorstrychninvinyl gebildet hat:

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{21}ClN_2O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}.$$

Laurent**) erhielt ein Chlorstrychnin, indem er eine heisse Lösung von salzsaurem Strychnin mit Chlorgas behandelte; dabei bemerkte er, dass die Lösung sich roth färbte und nach einiger Zeit eine harzartige Substanz absetzte.

Durch Umstände bin ich augenblicklich verhindert, sowohl diese interessanten Substitutionsproducte näher zu

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXIX, 49.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. T. XXIV, p. 313.*

studiren, als auch meine Untersuchungen über neue bei der Einwirkung von Chloroform auf reines Strychnin erhaltene Verbindungen zu vollenden; ich behalte mir jedoch die Bearbeitung derselben vor und gedenke bald Näheres berichten zu können.

XXIV.
Ueber die Amidobuttersäure.

Von

R. Schneider.

(Aus d. Monatsber. der Königl. Preuss. Akad. der Wissensch. Decbr. 1861.)

Der Verf. hat in Anschluss an seine frühere Arbeit über die Brombuttersäuren die Amidobuttersäure dargestellt.

Dieselbe wird auf folgende Weise erhalten. Monobrombuttersäure wird mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit längere Zeit erhitzt, die Flüssigkeit zur Entfernung des freien Ammoniaks abgedampft und der Rückstand mit Wasser und überschüssigem Bleioxyd so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas das Blei gefällt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand besteht der Hauptsache nach aus Amidobuttersäure. Durch Waschen mit Aether, worin sie ganz unlöslich ist, und mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem starken Weingeist wird sie völlig rein erhalten.

Die damit angestellten Analysen führten zu der empirischen Formel $C_8H_9NO_4$.

Die Amidobuttersäure krystallisirt aus der Lösung in starkem Spiritus in kleinen Blättchen und Nadeln, welche letzteren gewöhnlich sternförmig, bisweilen auch garbenförmig gruppirt sind. Die Krystalle erscheinen unter

Mikroskop vollkommen farblos und durchsichtig. Getrocknet geben sie ein blendend weisses, atlasglänzendes, fettig anzufühlendes Pulver, das an den cholesterinartigen Charakter des Leucins erinnert. Die reine Säure ist geruchlos. Sie besitzt, gleich dem Alanin und Leucin, einen deutlich süssen Geschmack. In Wasser ist sie leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich, in Aether ganz unlöslich.

Mit Kali in der Kälte behandelt giebt sie kein Ammoniak, dagegen findet beim Schmelzen mit Kali eine reichliche Ammoniakentwickelung statt. Bei vorsichtigem Erhitzen im Röhrchen schmilzt sie und sublimirt zum Theil unverändert in kleinen nadelförmigen Krystallen. Bei starkem und schnellem Erhitzen bräunt sie sich und verkohlt endlich unter Ausstossung alkalisch reagirender Dämpfe.

Die Amidobuttersäure verbindet sich nach Art anderer Glieder der Alaninreihe, sowohl mit Basen als mit Säuren. Der Verf. hat einige dieser Verbindungen dargestellt und behält sich darüber weitere Mittheilungen vor.

Mit der Auffindung der Amidobuttersäure ist die sogenannte Alaninreihe von Glykokoll bis zum Leucin geschlossen.

XXV.

Ueber die Gährung der Schleimsäure.

Zwischen der Schleimsäure und der Citronensäure existiren sehr auffallende Beziehungen; sie haben eine fast identische Zusammensetzung, denn die Schleimsäure enthält dieselben Elemente, wie die mit 2 Aeq. Wasser krystallisirte Citronensäure, und beide spalten sich mit schmelzendem Kali in 1 Molekül Oxalsäure und 2 Moleküle Essigsäure.

Diese Uebereinstimmungen veranlassten A. Rigault (*Compt. rend. t. L, p.* 782), beide Säuren auch zu vergleichen in ihrem Verhalten gegen weniger energisch wirkende

Mittel, wie z. B. gegen die Fermente. Schon früher ist von Personne gezeigt worden, dass der citronensaure Kalk durch Fermente in essigsauren und buttersauren Kalk verwandelt wird; Rigault wählte daher den schleimsauren Kalk und unterwarf diesen vergleichsweise der Wirkung verschiedener Substanzen, welche als Fermente wirken, wie Bierhefe, Eiweiss, vegetabilisches Albumin, Muskelfleisch etc., alle brachten die Umänderung hervor, am raschesten und regelmässigsten das Muskelfleisch.

200 Grm. reiner schleimsaurer Kalk wurden mit 1½ Liter destillirten Wasser, 15 Grm. eines Hühnermagens und zur Erhaltung der Neutralität mit 50 Grm. kohlensaurem Kalk in eine Flasche gebracht, die mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke verbunden war. Der Apparat stand an einem Orte, dessen Temperatur zwischen 25 und 35° schwankte. Schon nach 24 Stunden zeigte sich Gährung durch Gasentwickelung, Schaumbildung und Bewegung des unlöslichen Bodensatzes. Diese Erscheinungen wurden allmählich intensiver, blieben sich dann während einiger Tage gleich und nahmen allmählich wieder ab. In dieser Zeit klärte sich der Brei aus schleimsaurem Kalk mehr und mehr durch die Bildung eines löslichen Salzes und es entwickelte sich ein Geruch ähnlich dem bei der Milchsäuregährung.

Das Gas wurde zu verschiedenen Zeiten der Reaction analysirt; es bestand zum grössten Theil aus Kohlensäure und kleinen wechselnden Mengen von Wasserstoff. Nach 12 Tagen wurde der Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit mit Schwefelsäure behandelt, wobei sich der scharfe und intensive Geruch der Essigsäure zeigte; nach 6 Wochen aber, wo die Gährung beendigt war, gab die verdampfte Flüssigkeit mit Schwefelsäure eine flüchtige saure Flüssigkeit, deren Geruch an den der Essigsäure und der Buttersäure erinnerte. Das aus dem sauren Product dargestellte Silbersalz bestand fast nur aus essigsaurem Silberoxyd, das aus der Mutterlauge durch Verdampfen erhaltene dagegen hatte einen Silbergehalt, welcher zwischen dem des essigsauren und buttersauren Silberoxyds liegt.

Zur Entscheidung, ob es ein Gemenge dieser beiden Salze war oder etwa metaessigsaures Silberoxyd, wurde

und einer flüchtigen Producte der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst ging der grösste Theil bei 130° über, dem Siedepunkt der Essigsäure und es blieb ein öliger Rückstand, der bei 150° kochte, nach Buttersäure roch und ein Silbersalz von der Zusammensetzung des buttersauren gab. Ist auch Metacetonsäure unter den bei zwischenliegenden Temperaturen gesammelten Producten, so kann sie nur in sehr kleiner Menge vorhanden sein, und kann nur als ein Product einer secundären Reaction angesehen werden.

Es lässt sich hiernach die Umwandlung der Schleimsäure durch die Gleichung ausdrücken:

$$3(C_{12}H_{10}O_{16}) = 3(C_4H_4O_4) + C_8H_8O_4 + 16CO_2 + H_{10}.$$

Die geringe Menge der Buttersäure und ihr späteres Auftreten unter den Gährungsproducten lassen sogar annehmen, dass sie kein wesentliches Product hierbei ist, und dass sie von einer accessorischen Gährung stamme, die parallel mit der Haupterscheinung fortschreitet und veranlasst wird durch einen veränderten Theil des Ferments. Die Zersetzungsgleichung wäre alsdann:

$$2(C_{12}H_{10}O_{16}) = 4(C_4H_4O_4) + 8CO_2 + H_4.$$

Man könnte auch annehmen, dass die Buttersäure das Umwandlungsproduct einer mit der Essigsäure correlativen Substanz sei, die in dem Maasse ihrer Entstehung durch eine secundäre Gährung zersetzt würde. Der Verf. hat auch einige Spuren der Bildung nicht flüchtiger Substanzen gefunden, welche die Essigsäure in der ersten Periode der Gährung begleiteten. Wie dem auch sei, so zeigen doch die bei der Gährung der Schleimsäure beobachteten Erscheinungen eine fast vollständige Identität mit denen, welche die Citronensäure bei der Gährung darbitet. Die Hauptproducte sind die Essigsäure und die Buttersäure, und wenn letztere bei der Citronensäure in grösserer Menge erhalten wurde, so liegt vielleicht der Grund darin, dass Personne diese mit Bierhefe, der Verf. die Schleimsäure dagegen mit Muskelfleisch gähren liess. Die beiden Säuren müssen also eine ähnliche Molekularconstitution haben, und es ist leicht möglich, dass man einst die Citronensäure durch ein Verfahren wird erhalten können, das dem bei der Darstellung der Schleimsäure angewendeten ähnlich ist.

Rigault setzt diese Versuche sowie ähnliche mit der Paraschleimsäure und der Zuckersäure im Laboratorium von Balard und Bussy fort.

XXVI.

Ueber die Umbildung der stärkemehlartigen Körper in Glykose und Dextrin.

F. **Musculus** (*Compt. rend. t. L, p.* 785) hat die bisherige Annahme, dass die Stärke vor ihrer Umwandlung in Glykose durch Einwirkung verdünnter Säuren zuerst in Dextrin übergehe, welches nur eine molekulare Modification der Stärke sei, und das durch Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Glykose verwandelt werde, nicht bestätigt gefunden. Er ist überzeugt, dass die Bildung des Dextrins und der Glykose mehr das Resultat einer Zersetzung der stärkemehlartigen Körper ist, als eine einfache Hydratation, und führt dafür folgende Versuche an, bei welchen er die Glykose mit einer titrirten Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali bestimmt hat.

1) Die *Diastase* wirkt nicht auf das *Dextrin.*

Lässt man Stärke mit einer Lösung von Diastase bei 70—75° digeriren, so vermehrt sich die Menge der Glykose so, dass die Flüssigkeit durch Jodtinctur nicht mehr blau oder roth gefärbt wird; zu dieser Zeit ist die Reaction beendigt und die Flüssigkeit enthält noch eine grosse Menge Dextrin, wie man sich durch Kochen der mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit überzeugen kann.

Bei Zusatz einer neuen Menge Stärke beginnt die Wirkung wieder und hört erst auf, wenn Jod das vollständige Verschwinden der Stärke anzeigt. Hat man so viel wie das erste Mal genommen, so findet man auch die doppelte Menge Glykose.

2) Glykose und Dextrin erscheinen gleichzeitig und immer in demselben Verhältniss.

Unterbricht man die Wirkung vor dem Verschwinden aller Stärke und filtrirt die nicht veränderte Stärke ab, so enthält das Filtrat, welches durch Jod nicht mehr gebläut wird, ein Gemenge von Dextrin und Glykose.

Um die Quantität beider kennen zu lernen, bestimmt man zuerst mit der Kupferlösung die Glykose, fügt dann zur Flüssigkeit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure, schliesst sie in ein dickes gut verstöpseltes Glas ein und erwärmt sie darin, während mehrerer Stunden auf 108° (eine Temperatur von 100° genügt nicht).

Der Verf. sieht die Reaction als beendigt an, wenn sich die Menge der Glykose nicht mehr vergrössert. Er fand stets, dass durch dieses Verfahren eine drei Mal grössere Quantität Glykose entsteht als vorher, und es sind daher in dem Gemisch auf 1 Aeq. Glykose 2 Aeq. Dextrin enthalten. Dieses Verhältniss blieb dasselbe, es mochte die Wirkung der Diastase kaum begonnen haben oder vollendet sein.

3) Verdünnte Schwefelsäure wirkt anfangs wie Diastase, unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dass ihre Einwirkung nach dem Verschwinden der Stärke fortdauert aber unendlich langsam vor sich geht.

Kocht man Stärke mit verdünnter Schwefelsäure (1 p.C. Säure), so vergrössert sich die Menge der Glykose rasch, bis die Flüssigkeit durch Jodtinctur nicht mehr gebläut wird; zu dieser Zeit ist in der Flüssigkeit Dextrin und Glykose im Verhältniss 2 : 1 vorhanden, ganz so als hätte Diastase auf die Stärke eingewirkt.

Lässt man nun fortkochen, so wird die Reaction ausserordentlich schwach. So enthielt bei ½ stündigem Sieden von 2 Grm. gewöhnlicher Stärke mit 200 C.C. angesäuertem Wasser in dem Augenblick als durch Jod keine Bläuung mehr eintrat, die Flüssigkeit 0,60 Grm. Zucker, nach weiterem 4 stündigen Sieden war nur eine Vermehrung des Zuckers von 30 — 35 Centigrm. eingetreten, und war noch unverändertes Dextrin vorhanden, wie auf oben angegebene Art nachgewiesen werden konnte.

Ist also die Glykose ein Product der Hydratation des Dextrins, so ist nicht einzusehen, warum ihre Bildung

rascher vor sich geht, wenn noch Stärke als wenn nur Dextrin in der Flüssigkeit vorhanden ist.

4) Ganz wie bei der Diastase treten auch bei Einwirkung der Schwefelsäure Dextrin und Glykose gleichzeitig und in demselben Verhältniss auf.

Da die Stärke durch Schwefelsäure beim Kochen löslich wird, so kann sie nicht durch Filtriren abgeschieden, sondern muss durch Alkohol gefällt werden, sie fällt wie ein Harz aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser; Glykose und Dextrin bleiben in Lösung und werden wie in 2. bestimmt.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass man die erwähnten Umwandlungen möglicherweise anders erklären könne als durch die Contactwirkung der wasseranziehenden Säuren, welche hier eine ganz entgegengesetzte Rolle spielen.

Für die Praxis endlich ergeben sich aus vorstehenden Versuchen folgende Schlüsse:

1) Bei der Fabrikation der Glykose, wo man die Reaction als beendigt betrachtet, wenn Jodtinctur die Flüssigkeit nicht mehr bläut und Alkohol sie nicht mehr fällt, bleibt eine grosse Menge Dextrin gemischt mit dem Zucker zurück, und da das Dextrin mit Hefe nicht gährt, so erwächst daraus für den Consumenten ein grosser Nachtheil. Die Fabrikanten müssen daher zur Erhaltung eines guten Products eine höhere Temperatur in verschlossenen Gefässen und während langer Zeit anwenden.

2) Die grosse Unveränderlichkeit des Dextrins gegen verdünnte Schwefelsäure giebt ein Mittel an die Hand, leicht ein Gemenge von Rohrzucker und Dextrin zu analysiren; es genügt eine Minute zu sieden, um allen Zucker so umzuwandeln, dass er durch die Kupferlösung bestimmt werden kann, während das Dextrin in dieser Zeit keine Veränderung erleidet. Wäre gleichzeitig Stärke vorhanden, so beseitigt man diese durch Diastase, welche weder auf Rohrzucker noch auf Dextrin einwirkt.

3) Die grosse Quantität Gerste, welche die Brauer anwenden müssen, um eine alkoholreichere Flüssigkeit zu erhalten, erklärt sich aus der Art der Wirkung der Diastase:

zwei Drittel der Stärke gehen in das Bier als Dextrin über, welches übrigens demselben etwas mehr Consistenz giebt, was von den Consumenten geliebt wird.

4) Bei der Fabrikation des Branntweins aus Getreide, wo man den Zucker durch gekeimte Gerste erzeugt, findet ein unvermeidlicher Verlust von $\frac{2}{3}$ statt.

XXVII.

Ueber die Entdeckung des Zuckers im Urin.

Die verschiedenen Methoden, welche man bis jetzt zur Auffindung sehr kleiner Mengen Zuckers im Harn vorgeschlagen hat, sind von H. Bence Jones (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIV, p.* 22) einer experimentellen Prüfung unterzogen, aus der sich schliesslich auch die Richtigkeit von Brücke's Angabe, es sei in jedem gesunden Urin Zucker enthalten, herausstellte.

Lehmann's Verfahren, aus dem zur Trockne eingedampften Urin durch Alkohol den Zucker auszuziehen, die alkoholische Lösung mit weingeistiger Kalilösung zu fällen und den Niederschlag, in Wasser gelöst, der Kupferprobe zu unterwerfen, gab je nach der Stärke des Alkohols und der Verdünnung der zu verdampfenden Masse mehr oder weniger befriedigende Resultate. Bei Versuchen mit Lösungen des Zuckers in reinem Weingeist zeigte es sich, dass bei Anwendung von 90procentigem Alkohol nahezu die Hälfte, bei 80procentigem etwa $\frac{1}{4}$ des Zuckers und bei 70procentigem gar nichts wieder gewonnen wurde. Auch die Menge des Alkohols ist von Einfluss. Nimmt man mehr als das 200fache vom Gewicht des Zuckers an Alkohol, so entstehen kaum bemerkbare Niederschläge. Wird Urin mit Zucker verdampft, so erhält man von 8 Grain Zucker in 100 C.C. Urin nur 5 Grain wieder, in 1000 C.C. nur 2 Grain, also zersetzt sich ein Theil Zucker beim Ver-

dampfen. — Aus den obigen Gründen ist auch Brücke's Methode, den Urin mit dem 4fachen Volum absoluten Alkohols zu fällen — abgerechnet ihre Kostspieligkeit — nicht empfehlenswerth.

Die *Gährungsprobe* giebt zuverlässige Resultate, wenn mit der zur Gährung benutzten Hefe gleichzeitig eine Sonderprobe gemacht wird, wie viel sie allein Kohlensäure entwickelt. Denn die verschiedensten Mengen derselben Hefe lieferten für sich dieselbe Quantität Kohlensäure, welche dann vom Gesammtergebnisse abzuziehen ist. Auch ist der bei der Zuckergährung erzeugte Alkohol (aus ½ Grm. Zucker) noch nachweisbar, wenn man den Rückstand destillirt und die ersten übergehenden Tropfen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure prüft. Beeinträchtigend bei der Gährung wirkt viel Harnstoff und oxalsaurer Harnstoff, wenig Harnstoff ist nicht schädlich, aber in concentrirtem Urin ist die Gährungsprobe ganz unzuverlässig.

Die *saccharimetrischen* Proben durch Polarisation erfordern in der Regel eine vorläufige Entfärbung des Urins, die entweder durch Thierkohle oder durch Bleisalze bewerkstelligt wird. Thierkohle hält jedesmal Zucker zurück und zwar entsprechend der angewandten Menge, aber man kann durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser denselben ausziehen. 1½ Volum Zuckerlösung mit 1 Vol. Kohle behandelt, verlieren die Hälfte ihres Zuckers. Holzkohle ist unanwendbar, denn sie entfärbt nicht hinreichend. Bei der Entfärbung durch Bleizucker und Ammoniak schlägt sich stets ein Theil des Zuckers nieder, und wenn viel vom Fällungsmittel angewendet wird, kann die Hälfte des Zuckers verloren gehen. Bleiessig allein schlägt ⅔ des Zuckers aus dem Urin nieder und man kann denselben durch Waschen des Niederschlags mit heissem Wasser nicht ausziehen. Dasselbe geschieht bei Anwendung von Bleiessig und Ammoniak. Reine Zuckerlösung verliert weder durch neutrales noch basisch-essigsaures Bleioxyd Zucker, auch nicht bei Anwesenheit von Kochsalz, aber bei Zusatz von Ammoniak. Im Urin sind die harnsauren und phosphorsauren Salze die Ursache, dass Zucker nieder-

geschlagen wird, wenn Bleiessig zugesetzt wird, aber Bleizucker fällt unter denselben Umständen keinen Zucker.

Pettenkofer's Probe ist die feinste und schärfste, denn man erkennt noch $\frac{2}{3}$ Milligrm. dadurch. Aber wenn viel Urinfarbstoffe anwesend sind, müssen diese zuvor entfernt werden.

Trommer's Probe giebt noch $\frac{1}{20}$ p.C. Zucker im Urin an, aber wenn Harnstoff und Salmiak anwesend sind, bemerkt man die Reduction nicht, und diess geschieht, wenn $\frac{1}{200}$ Grain Zucker auf 1 Grain Salmiak, oder $\frac{4}{1000}$ Grain Zucker auf 1 Grain Harnstoff sich in Lösung befindet. Es ist zu bemerken, dass das aus Urin reducirte Kupferoxydul nicht roth, sondern gelb aussieht.

Brücke's Methode, Urin mit Bleizucker, dann mit Bleiessig und das Filtrat mit Ammoniak zu fällen, hält der Verf. für die beste. Im letzten Niederschlag findet sich fast sämmtlicher Zucker wieder, und man kann, wenn der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird, die Flüssigkeit sogar polarisiren oder gähren lassen. $\frac{1}{7}$ Grain Zucker konnte in 200 C.C. Urin entdeckt und $\frac{2}{3}$ davon wieder gewonnen werden.

Mittelst dieses Verfahrens ist der Verf. auch dazu gelangt, den Zucker im Urin Gesunder nachzuweisen und zu bestimmen, nachdem er viele vergebliche Versuche gemacht hatte, nach Brücke's Vorschlag, absoluten Alkohol und Kalilösung als Ausscheidungsmittel anzuwenden.

Für die Zersetzung des ammoniakalischen Bleiniederschlags ist aber jedenfalls Schwefelwasserstoff empfehlenswerther als Oxalsäure, denn mit letzterer zeigten sich in demselben Niederschlag nur zweifelhafte Resultate, mit Schwefelwasserstoff dagegen sichere. Man konnte auch nachher den aus dem Bleiniederschlag erhaltenen Zucker mit alkoholischer Kalilösung fällen.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn hat der Verf. sowohl die Methode der Polarisation als die der Gährung, wie auch die mit Fehling's Titerflüssigkeit angewendet, und findet die letztere die bequemste und auch die sicherste, da bei der saccharimetrischen zuvor entfärbt

werden muss. Inzwischen sind doch die Zahlenangaben nach Fehling's Probe ziemlich abweichend, denn es enthielt darnach 1 Liter desselben Urins 2,2—1,54—1,38—1,8 Grains Zucker.

XXVIII.
Notizen.

1) Ueber den Farbstoff des blauen Eiters (Pyocyanin).

Der Eiter zeigt in gewissen seltenen Fällen die Eigenschaft, die damit in Berührung kommende Wäsche blau zu färben.

Fordos (*Compt. rend. t. LI, p.* 215) hat in derartigem Eiter schon früher einen eigenthümlichen Farbstoff angenommen, den er Pyocyanin nannte, nunmehr ist es ihm gelungen, denselben in krystallisirter Form wirklich abzuscheiden; seine Menge reichte aber zu einer ausführlicheren Untersuchung nicht hin.

Um das Pyocyanin darzustellen verfährt man wie folgt. Man macerirt die Verbandleinen während einiger Stunden mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, schüttelt die blaue ein wenig grünliche Lösung mit Chloroform, welches die blaue Substanz, fettartige Stoffe und gelbe Farbstoffe auszieht, durch welche die Flüssigkeit die grünliche Farbe erhält. Man scheidet die Chloroform enthaltende Lösung mittelst eines Scheidetrichters, filtrirt und lässt sie an der Luft verdunsten. Aus dem Verdampfungsrückstand zieht Wasser das Pyocyanin und einige fremde Stoffe aus, während die Fette zurückbleiben. Die wässrige Lösung wird abermals mit Chloroform geschüttelt, durch den Scheidetrichter getrennt und nach dem Filtriren dem Verdunsten überlassen. Der Rückstand ist Pyocyanin mit noch ein wenig fremden gelben Substanzen. Man fügt zu diesem Rückstand etwas verdünnte Salzsäure, wodurch das Pyocyanin in eine rothe Substanz umgewandelt wird, die

der Verf. als eine Verbindung des Pyocyanin mit der angewendeten Säure ansieht, lässt nun an der Luft trocknen und behandelt abermals mit Chloroform, wodurch nur die fremden Stoffe gelöst werden, die rothe Substanz ungelöst bleibt. Ist diese letztere auf solche Weise hinlänglich gereinigt, so zerreibt man sie mit etwas kohlensaurem Baryt bei Gegenwart von Chloroform, wodurch die Säure gebunden wird, während reines Pyocyanin in Lösung geht, und nach dem Filtriren und freiwilligem Verdampfen derselben in krystallinischer Form zurückbleibt.

Das Pyocyanin hat eine mehr oder weniger dunkle blaue Farbe; unter dem Mikroskop zeigt es sich in blauen prismatischen Krystallen. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform; die wässrige Lösung wird durch Chlor entfärbt, durch Säuren geröthet, nimmt aber durch Alkalien ihre blaue Farbe wieder an. Chloroform entzieht beim Schütteln mit der blauen Flüssigkeit dieser das Pyocyanin, während es auf die durch Säuren geröthete Flüssigkeit ohne Wirkung ist.

Eine noch Eiter enthaltende Lösung von Pyocyanin verliert allmählich beim Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche ihre blaue Farbe, nimmt sie aber wieder an beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft. Sie wird ferner entfärbt beim Erwärmen mit ein paar Tropfen Schwefelnatriumlösung, und nimmt auch in diesem Falle die blaue Farbe wieder an beim Schütteln der Flüssigkeit mit Luft. Es kann also das Pyocyanin, wie mehrere andere Farbstoffe, durch desoxydirende Mittel entfärbt werden, wird aber durch den Sauerstoff der Luft wieder blau, und es erklärt sich hieraus der Umstand, dass ein farbloser Eiter doch die Verbandleinen blau färben kann.

Ammoniak scheint die Entwickelung des Pyocyanins zu erleichtern, wesshalb der Verf. mit Ammoniak versetztes Wasser zum Ausziehen der Verbandleinen anwendete.

Das Pyocyanin muss, wie der Verf. meint, als eine organische Base angesehen werden, welche mit Säuren rothe Verbindungen giebt. Er erhielt durch Uebergiessen von Pyocyanin mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure beim Verdampfen ein rothes in 4seitigen Prismen krystallisiren-

des Product, das unlöslich in Chloroform war, und aus welchem durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt wieder Pyocyanin dargestellt werden konnte. Essigsäure giebt damit eine wenig beständige rothe Verbindung, aus der die Essigsäure beim freiwilligen Verdampfen entweicht, unter Zurücklassung von blauen Krystallen von Pyocyanin.

Das Pyocyanin ist vollständig verschieden vom Biliverdin, das man als färbendes Princip des blauen Eiters angesehen hat; es unterscheidet sich auch vom Cyanurin, welches Braconnot in dem blauen Urinabsatz gefunden, und ebenso von der blauen Substanz, die Chevreul in der Galle und Lecanu im Blute aufgefunden haben.

---

2) Buttersäuregehalt des Bodens, des Sumpfwassers und der Düngerflüssigkeit.

Isidore Pierre (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 286) fand vor 4 Jahren bei der Untersuchung eines verdorbenen Aepfelweins, der nachtheilig auf die Gesundheit der Consumenten gewirkt hatte, beträchtliche Mengen von *Buttersäure*, der allein die schädliche Wirkung zuzuschreiben war. Seitdem gelang es demselben Verf. noch öfters die Gegenwart von Buttersäure in schlecht gewordenen Aepfelweinen nachzuweisen, und es können nach ihm sogar solche Weine als sehr geeignetes Material zur Darstellung dieser Säure benutzt werden; noch öfter findet man die Buttersäure in dem Boden solcher Keller, in welchen Aepfelwein bereitet wird. Ferner fand Pierre dieselbe Säure in dem Auszuge zweier Proben von Ackererde, welche seit wenigstens 4 Jahren nicht mehr gedüngt worden war; sowie in grosser Menge im Wasser eines Tümpels auf einem Bauernhofe, der in der Nähe befindliche Brunnen verdorben hatte. Die nähere Untersuchung über die Quelle der Buttersäure in diesem Falle zeigte, dass dieser Tümpel von einer Düngstätte Wasser empfing, auf welcher durch Frost verdorbene Zuckerrüben faulten, und dass von diesen die Buttersäure stammte, denn es konnte im ausgepressten Saft einer solchen Rübe Buttersäure nachgewiesen werden; bekanntlich

haben schon Pelouze und Gélis gezeigt, dass sich diese Säure in grosser Menge aus Zucker bildet, wenn derselbe in Gegenwart organischer Stoffe der Fäulniss unterliegt. Es konnte in diesem Wasser ausserdem keine Substanz aufgefunden werden, welcher man die schädliche an Pferden zuerst beobachtete Wirkung dieses Wassers zuschreiben konnte.

Fernere Versuche des Verf. zeigten, dass alle untersuchten dunkelgefärbten Wässer, wie sie sich in Düngerstätten ansammeln, Buttersäure enthalten.

In fast allen Pflanzen, im Stroh und anderem Viehfutter finden sich zuckerartige Stoffe, welche zum Theil unverdaut in den Dünger übergehen und in diesem das geeignete Ferment antreffen, durch welche sie mehr oder weniger vollständig in Buttersäure umgewandelt werden.

Es ist hiernach auch wahrscheinlich, dass sich diese Säure bei schlecht geleiteten Gährungsprocessen zuckerhaltiger Säfte häufiger bildet als man bisher glaubte, und es mag diess speciell bei der Gewinnung des Aepfelweins der Fall sein, zu welchem man z. B. in der Normandie, namentlich beim Nachpressen behufs besserer Ausziehung der Aepfel in der Regel nicht unbedeutende Mengen Wasser zusetzt, und dazu das Wasser von Tümpeln geeigneter zu finden glaubt als helles und klares Quellwasser, wahrscheinlich wohl nur wegen der beliebten dunkleren Farbe, welche man solchem an sich dünnen Weine durch derartiges Wasser ertheilen kann; natürlich geschieht ein solcher Zusatz stets auf Kosten der Haltbarkeit des Weines, da durch Zusammenbringen des buttersäurehaltigen Wassers mit dem Zucker enthaltenden Saft bei geeigneter Temperatur alle Bedingungen zur weiteren Zersetzung des Weines gegeben sind.

---

3) Ueber den Isomorphismus des Wismuths mit dem Antimon und Arsenik.

Von J. Nicklès.

(Compt. rend. t. L, p. 872.)

Das Jodwismuth, BiJ_3, welches ich direct im krystallisirten Zustande erhalten habe, besitzt dieselbe Form wie das Jodantimon und Jodarsen, von welchen ich den Isomorphismus (dies. Journ. LXXIX, 14) nachgewiesen habe; ebenso wie diese Jodüre ist es abzuleiten von einem Prisma mit hexagonaler Basis, das an den beiden Enden durch Pyramiden zugespitzt ist, welche durch eine Enfläche abgestuzt sind, gewöhnlich von solcher Ausdehnung, dass der Krystall das Ansehen einer 6seitigen Tafel erhält. Doch verschwinden die Seiten der Pyramiden nie alle zusammen, die übrigbleibenden bilden mit der Endfläche einen Winkel von 120°, die 2 Pyramiden treffen sich unter 133° 66′.

Das Jodwismuth zeigt nicht die Neigung zur Hemiëdrie wie das Jodarsen, wenigstens bei den untersuchten Krystallen; die Neigungswinkel sind aber fast identisch mit denen des AsJ_3 und SbJ_3.

Mit den alkalischen Jodüren bildet es Doppelverbindungen in rothen Krystallen wie das SbJ_3, die einem rhombischen Prisma angehören wie die Verbindung $BiBr_3 + NH_4Br + 12HO$, die ich a. a. O. beschrieb, und deren Färbung an die des salpetersauren Uranoxyds erinnert.

Die Jodüre von Wismuth, Antimon und Arsen sind demnach wegen ihrer Aehnlichkeit in Zusammensetzung, physikalischen und chemischen Eigenschaften und Verhalten wahrhaft isomorphe Verbindungen. Ihre metallischen Radicale krystallisiren übrigens nach G. Rose in Rhomboëdern mit denselben Winkeln; und ich habe ferner gezeigt, dass auch ihre entsprechenden Bromüre mehrfache Analogien zeigen.

Das Wismuth kann hiernach zur Gruppe des Stickstoffs gezählt werden, mit dem es durch die intermediären Glieder Antimon, Arsen und Phosphor verbunden wird; bekanntlich ist Dumas durch Betrachtung der Aequiva-

lente dieser Körper zu den gleichen Resultaten gelangt. Es ist also das Wismuth ein Halbmetall und bildet mit Tellur, Antimon, Arsen und Wolfram den Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen, und ist auch wie diese weder ductil noch hämmerbar.

Ich stelle das Jodwismuth dar durch Ueberleiten von Joddampf über ein erhitztes Gemenge von Sand und pulverförmigem Wismuth in einer auf einem Verbrennungsofen liegenden Röhre. Die Krystalle sind schön schwarz und auffallend glänzend, löslich in Salzsäure und ätzenden Alkalien, wie diess auch Schneider an einem Jodwismuth beobachtet hat, das er aus Schwefelwismuth und Jod bereitet hatte; sie werden aber durch die Lösungsmittel stark verändert. Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aethyl- und Amylalkohol sind ohne Wirkung, letztere lösen die Krystalle aber, wenn sie Bromarsen enthalten; setzt man zu einer solchen Lösung Jod, so wird sie augenblicklich entfärbt durch Schütteln mit pulvrigem Wismuth.

Wird das Jodwismuth in einer offenen Röhre erhitzt, so schmilzt es nicht wie die beiden anderen und zersetzt sich theilweise unter Freiwerden von ein wenig Jod und einem orangerothen Oxyjodür.

---

4) Ueber den Flusspath von Toscana und das Aequivalent des Fluors.

Mit dem von S. de Luca (dies. Journ. LXXX, 506) beschriebenen Arragonit von Gerfalco in Toscana findet sich ein fast absolut reiner, durchscheinender Flusspath, über welchen de Luca (*Compt. rend. t. LI, p.* 299) folgendes mittheilt.

Die Dichte des Flusspaths ist bei 18° gleich 3,162 für Oktaëder und durch Spaltung erhaltene Tetraëder; er verliert beim Erhitzen 0,4 p.C. und wird von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen.

Schwefelsäure entwickelt daraus reine Flussäure, eine vollständige Umwandlung in schwefelsauren Kalk erzielt man jedoch nur, wenn man ihn so oft mit Schwefelsäure

behandelt und daswischen durch Zerreiben die entstandenen Hüllen von Gyps entfernt, bis man constantes Gewicht erhält. Diese Umwandlung ist so schwierig, dass der Verf. sur Zersetzung einer bestimmten Menge Flusspath die Zeit vom 7. Mai bis 2. Juni bedurfte.

0,9305 Grm. fein gepulverter trockner Flusspath wurde wiederholt in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel stand, mit einer bekannten Menge Schwefelsäure (7,5 C.C.) übergossen und im Ofen geglüht; aber erst beim zwölften Glühen ergab sich das constante Gewicht 1,637 Grm. Die gleiche Menge Schwefelsäure wurde für sich im Platintiegel abgeraucht, sie gab einen Rückstand von 0,007 Grm.*), so dass also der Flusspath nur 1,630 Grm. schwefelsauren Kalk gab; auch war vorher durch Glühen des Flusspaths für sich im Platintiegel der Glühverlust bestimmt.

0,836 Fluorcalcium gaben 1,462 resp. 1,459 Grm. schwefelsauren Kalk (3 C.C. Schwefelsäure hinterliessen 0,003 Grm.)

0,502 Flusspath gaben mit 2 C.C. Schwefelsäure 0,877 resp. 0,8755 schwefelsauren Kalk.

0,3985 Flusspath gaben mit 2 C.C. Schwefelsäure 0,696 resp. 0,6945 schwefelsauren Kalk.

Daraus folgt, dass das Aequivalent des Fluors = 19, wenn H = 1 ist, denn

	CaF.	CaO, SO_3.	Aeq. d. Fluors.
1. Versuch	0,9305	1,630	18,87
2. „	0,836	1,459	18,97
3. „	0,502	0,8755	18,99
4. „	0,3985	0,6945	19,02

Dieses Resultat stimmt mit dem von Dumas erhaltenen überein.

5) Ueber das Verhalten des Aluminium zu Schwefelmetallen

machte Ch. Tissier (*Compt. rend. t. LII, p.* 931) folgende Mittheilungen.

*) Bei genauen Versuchen muss dieser Rücktand der destillirten u. in Glasgefässen aufbewahrten Schwefelsäure berücksichtigt werden.

Wenn man in geschmolzenes Aluminium eine gewisse Menge Schwefelsilber bringt, so tritt bald der Schwefel auf die Oberfläche der geschmolzenen Metalle und brennt mit blauer Farbe ab, während gleichzeitig eine an Silber um so reichere Aluminiumlegirung entsteht, je mehr man Schwefelsilber angewendet hatte. Hierbei entweicht jedoch nicht aller Schwefel, denn die Schmelze entwickelt in Wasser geworfen Schwefelwasserstoff, während die Lösung milchig getrübt wird durch ausgeschiedene Thonerde. Es bildet sich also unter den angeführten Umständen eine beträchtliche Menge Schwefelaluminium.

Metallisches, eine kleine Menge Schwefel enthaltendes Nickel gab mit schmelzendem Aluminium eine Schlacke, welche zwar mit Wasser keine Blasen von Schwefelwasserstoff entwickelte (wegen des geringen Schwefelgehalts des angewendeten Metalls) aber doch Schwefelaluminium enthielt und an feuchter Luft den Geruch von Schwefelwasserstoff verbreitete.

Der Verf. erwähnt, dass das Legiren eines Metalls mit ein wenig Aluminium ihm ein leichtes und einfaches Mittel zu sein scheint zur Erkennung eines Schwefelgehaltes dieses Metalls.

Das Aluminium wirkt nicht ein auf Sulfüre solcher Metalle, die eine grosse Verwandtschaft zu Schwefel haben, und so viel davon enthalten, das sie damit eine in der Hitze unzersetzbare Verbindung bilden, wie die Sulfüre von Eisen, Zink oder Kupfer, wahrscheinlich weil die Affinität des Aluminiums zu dem Metall, der des Schwefels zu demselben Metall das Gleichgewicht hält; oder mit anderen Worten das Aluminium zersetzt die Sulfüre, welche einen Ueberschuss von Metall enthalten, eher als die eigentlichen Sulfurete.

XXIX.
Ueber die physikalische Grundlage der Solar-Chemie.

Von

J. Tyndal.

(Deutsch bearbeitet von C. **Marx** in Braunschweig.)

(Von allen wissenschaftlichen Erwerbungen der Neuzeit hat keine mehr Aufsehen gemacht, als die Auffindung erstaunlich kleiner Mengen chemischer Stoffe, sowie die Entdeckung noch ganz unbekannter durch rein optische Mittel einerseits, und andererseits die Erforschung der chemischen Beschaffenheit der Sonnenatmosphäre. Während nun die Kenntnissnahme der Gründe, worauf erstere beruht, leicht zu erlangen ist, bietet das Verständniss der anderen grosse Schwierigkeiten, wenigstens für den, der nicht speciell mit solchen Untersuchungen vertraut ist. In England, wo dieses Thema sofort allseitige Theilnahme gefunden, hat sich der tüchtige Physiker Tyndal durch zweckdienliche Erläuterungen darüber verdient gemacht. Theils durch wissenschaftliche Vorträge vor der königlichen Societät der Wissenschaften, theils durch populäre mit Experimenten verbundene Auseinandersetzungen in verschiedenen Vereinen hat er die Grundphänomene und Sätze deutlich entwickelt, Berichte und Auszüge davon sind in verschiedenen Zeitschriften erschienen, so besonders im Artizan, Septbr. 1861, p. 209 ff., und eine gedrängte Zusammenstellung davon, wie sie im Nachstehenden versucht ist, dürfte wohl an der Zeit sein.)

Zunächst handelt es sich um die klare Feststellung der Begriffe von *Absorption* und *Ausstrahlung*, und hier muss erinnert werden, dass diese gleichmässig bei der Theorie des *Lichts* und der *Wärme* angewandt werden. Beide ätherische Agentien besitzen eine grosse Analogie, vielleicht Identität, nur wird eine oder die andere Eigenschaft oder

Kraftäusserung bald bei dem einen bald bei dem anderen Agens leichter durch Beobachtung und Versuch erkannt oder erläutert. So die Erfahrung, dass jeder Körper eine ganz eigenthümliche Beziehung oder Verwandschaft besitze vermöge deren er, oft in ungemein geringer Menge, Wärme oder Licht in sich aufnehme, absorbire oder von sich gebe, ausstrahle. Dieses zeigt sich sehr augenfällig an gasförmigen Körpern. Zu dem Ende stellte Tyndal hinter einen doppelten Schirm von polirtem Zinn einen Gasbrenner, in dessen Flamme eine kupferne Kugel eingehängt ward, von welcher eine Säule erhitzter Luft (L.) aufstieg. Hinter dem Schirm und wohl geschützt ward ein genaues Elektro-Thermometer (E.) nach Melloni, dessen beide Enden gleiche Temperatur hatten und mit einem sehr empfindlichen Galvanometer (G.) in Verbindung standen, aufgestellt. Hierauf wurden die von L. ausgehenden Wärmestrahlen auf das eine Ende von E. geleitet. Die Nadel von G. gerieth in kaum merkbare Schwankung. Eben so wenig geschah dieses, als ein Strom von Sauerstoffgas auf die Kugel so geleitet ward, dass er erhitzt an ihr vor E. aufstieg. Es ist also auch dieses Gas, gerade wie die atmosphärische Luft ein schwacher Ausstrahler, *radiator*, der Wärme. Ward aber dafür ein Strom von ölbildendem Gas angewandt, so wurde sofort die Nadel von G. fast um 90° herumgeschleudert.

Nun wurde E. zwischen zwei mit siedendem Wasser gefüllten hohlen Würfeln gestellt, und da die Wirkung auf beide Enden von E. gleich war, so blieb G. unbewegt. Wenn nun aus einem schmalen Spalt ein Strom von Sauerstoffgas gegen ein Ende geleitet ward, so trat keine Veränderung ein. Diese dünne Luftschicht verschluckte keine Hitze, kühlte also das umgekehrte Ende nicht ab. Dieses Gas erwies sich also als durchsichtig gegen die Wärmestrahlen und besitzt ein eben so geringes Vermögen der Ausstrahlung wie der Absorption. Ganz anders hingegen verhielt sich das ölbildende Gas unter denselben Versuchsbedingungen. Die Abkühlung vermittelst der dünnen, durchsichtigen Gasschicht war so gross, dass die Nadel von G. bis an

1 Aufhalter umsprang. Aus vielen solchen Versuchen

ergab sich der Schluss, dass ein Gas, welches die Hitze leicht ausstrahlt, dieselbe eben so leicht verschluckt (*the good radiator is found a good absorber*); ein Gas also, welches, wenn erhitzt am meisten vermögend ist, einen Wärmestrahl zu erzeugen, ist eben dadurch auch vorzüglich geeignet, einen solchen Strahl aufzuhalten. Die Abstufungen dieses Vermögens sind sehr bedeutend. Wenn für atmosphärische Luft, für die Gase von O, H, N dasselbe als 1 angesetzt wird, so ist es für Chlor 39, Kohlensäure 90, Sumpfgas 403, ölbildendes 970, Ammoniak 1195. Es wechselt mit der Dichte der Gase und Dämpfe. Sehr gross ist es auch beim Wasserdampf. Bei der Vorlesung wurde gezeigt, dass die ausgeathmete feuchte Luft 62 Mal stärker absorbire als die eingeathmete trockene. Tyndal gab an, dass in den Monaten October und November der Gehalt an Wasserdampf die ganze Atmosphäre um das 60fache übersteige und ihm die Zurückhaltung der erwärmenden Sonnenstrahlen beizumessen sei. Ueber den inneren Vorgang bei diesen und ähnlichen Erscheinungen versucht Tyndal eine Erklärung oder doch eine Vorstellung zu geben. So wie ein in das Wasser geworfener Stein oder ein Schlag an eine Glocke eine Wellenbewegung erzeugt, die vom Mittelpunkt der Störung nach allen Seiten hin ausstrahlt, so pflanzt sich die erregte Wärme- oder Lichtbewegung durch den Aether mit unbegreiflicher Schnelle weiter fort. Strahlung ist eine Uebertragung (*transference*) der Bewegung von dem schwingenden Körper an den Aether und Absorption der von dem erschütterten Aether an die Theilchen der umgebenden absorbirenden Objekte. Je verwickelter die Zusammensetzung eines Körpers, um so grösser die Absorption. Die einfacheren Atome gleiten durch den Aether mit geringem Widerstand und theilen ihm ihre Bewegung nur schwierig mit. So ist die absorbirende Kraft der salpetrigen Säure 250 Mal stärker als die ihrer Bestandtheile N und O.

Zugleich wird hierbei noch eine andere Eigenschaft offenbar. Die mehr zusammengesetzten Körper wählen sich bei der Absorption gewisse Gruppen von Strahlen aus, die sie vernichten (*They single out certain groups of rays for destruction, and allow others to pass unharmed*). Dieses erläu-

tert besonders der von Dr. Brewster zuerst angegebene, etwas modificirte Versuch. Zwei hohle mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Glasprismen gaben von dem Lichte einer elektrischen Lampe ein Spectrum, das auf einen Schirm geworfen 7 Fuss lang, 18 Zoll hoch war. Wurde dazwischen ein Glascylinder gebracht, gefüllt mit einer geringen Menge der rothbraunen salpetrigen (*nitrous*) Säure, so ward das glänzende Spectrum sofort durchfurcht von zahlreichen dunklen Streifen oder Bändern. Diess ist die Wirkung der Absorption gewisser, das weisse Licht zusammensetzender Farbstrahlen. Könnten wir die Säure selbstleuchtend machen, wir würden finden, dass sie gerade die Strahlen, welche sie absorbirt, auch am stärksten ausstrahlt. Die Gase, die man in den Zustand des Glühens versetzen kann, und durch welche elektrische Funken durchgeschlagen werden, zeigen in ihren Spectren eine Reihe heller Streifen. Vorzüglich zeigen diese die Metalle, die durch einen elektrischen Strom so hoch erhitzt worden, dass sie sich verflüchtigen. Das Spectrum des elektrischen Lichts zwischen zwei Kohlenspitzen war continuirlich (*continous*), das aber von Quecksilberdampf (erhalten durch die abwechselnd unterbrochene Verbindung des in einer Kohlenkapsel befindlichen Metalls mit den beiden Polen einer Volt. Säule) von glänzend hellen Streifen durchzogen. Aehnlich verhielten sich Kupfer und Zink und auch Messing, welches die Streifen seiner metallischen Bestandtheile darbot. Die jedem Metalle angehörigen Streifen bleiben ihm in jeder Verbindung als Oxyd, Salz u. s. w. — Es wurden Löcher in ein Stück Retortenkohle gebohrt, etwas Kochsalz hineingethan und die Kohle mit den Poldrähten verbunden. In dem gebildeten Spectrum erschienen die brillanten Streifen des Natriums. Aehnliches boten die Chloride von Strontium, Calcium, Lithium. Wurden Gemenge davon angewandt, so enthielt das Spectrum die combinirten Streifen der einzelnen Theile. Diese Erscheinungen werden durch eine noch so grosse Entfernung der Lichtquelle nicht geändert. Das Sonnenlicht nun zeigt in seinem Spectrum nicht helle, sondern dunkle Streifen. Die Natur derselben, die zuerst zufällig von Wollaston beobachtet, dann von Fraunhofer

mit bewunderungswürdigem Fleiss und Scharfsinn genau studirt wurden, blieb bis auf die neueste Zeit ein unerforschtes Räthsel. Nun aber ist man zu der Einsicht gelangt, dass dieselben ursprünglich auch hell, aber erst durch eine secundäre Einwirkung verdunkelt sind. Wenn nämlich ein glühender Körper, Metalldampf, die hellen Streifen erzeugt und es wird hinter demselben eine andere Lichtquelle von stärkerer Intensität angebracht, so werden die hellen Streifen in dunkle verwandelt. Es bewahrheitet sich dabei das Gesetz, dass derselbe Stoff, der gewisse Licht- (oder Wärme-) Strahlen vorzugsweise auszusenden vermag, gerade dieselben Lichtantheile von einer anderen auf ihn einwirkenden Lichtquelle am stärksten zu absorbiren, auszulöschen, zu verdunkeln im Stande sei. Unter vielen diesen merkwürdigen Satz erläuternden Versuchen werden zwei hervorgehoben. Vermittelst des Lichts einer elektrischen Lampe und zweier Prismen ward ein continuirliches Spectrum gebildet und nun vor demselben das Licht von brennendem Spiritus mit Kochsalz (*snapdragon light*), welches hauptsächlich die gelben Strahlen aussendet, angebracht, sogleich wurden in jenem Spectrum in dem gelben Theile dunkle Streifen sichtbar. Dann wurde umgekehrt vor dem Lichte der elektrischen Lampe die Flamme eines breiten Bunsen'schen Brenners gestellt, eine Platinkapsel mit etwas Natrium darin zum Glühen gebracht und von diesem Licht ein Spectrum gebildet. Dieses, das für sich allein glänzend helle gelbe Streifen zeigt, bot nun, durch die Rückwirkung auf das hintere Licht, ganz an derselben Stelle die dunklen Absorptionsstreifen. Der Schluss auf die Sonne liegt nun nahe. Diese besteht aus einem glühenden Kern (*nucleus*) und einer leuchtenden Hülle (*photosphere*). Jede von beiden würde für sich allein ein continuirliches Spectrum geben. Aber in der Hülle befinden sich glühende Theilchen, die wiederum für sich in dem Spectrum die ihnen zukommenden hellen Streifen erzeugen würden. Nun werden sie von dem intensiveren Lichte des Kerns durchleuchtet, also die hellen Ausstrahlungsstreifen in dunkle Absorptionsstreifen umgewandelt. Die Frage bleibt jedoch immer: wie kann man die Art und Beschaffenheit der glühenden Theilchen ermitteln?

Dieses wird dadurch ermöglicht, dass die dunklen Streifen im Sonnenspectrum, der Lage und Breite nach, genau mit den Streifen, welche die irdischen Stoffe, namentlich die Metalle darbieten, zusammenfallen. Ganz auffällig stellt sich dieses dar, wenn man die beiderseitigen Spectren gerade unter einander zu scharfer Vergleichung und Messung darstellt, was bei der jetzt schon so sehr vervollkommneten Einrichtung der hierzu dienenden Apparate nicht schwer auszuführen ist. So hat sich denn als unbestreitbar herausgestellt, dass sehr viele der bisher bekannten, zum Theil seltenen Metalle in dampfförmig glühendem Zustand sich in der Sonnenatmosphäre befinden. Für weitere erfolgreiche Entdeckungen ist hiermit ein grosses Gebiet eröffnet.

Einzelne Theile und Verbindungen dieses Versuchsganges sind früher schon von anderen Forschern gefunden worden, so von Miller, Talbot, Masson, Van der Willigen, Plücker, Angstroem, ja Tyndal führt an, dass er selbst 1859 ganz nahe an die Hauptpunkte und Schlussfolgerung gekommen sei, wenn nicht ein Zufall von der weiteren Untersuchung abgeführt hätte. Aber er giebt zu, dass das was Kirchhoff geleistet, alles Frühere weit überrage, er habe ein neues, fruchtbares Naturgesetz aufgefunden, welches Licht und Ordnung in eine Masse unverständlicher empirischer Data bringe und einen Blick gestatte in das Innere der erhabensten Welterscheinungen.

(In dem Obigen ist absichtlich eine Reihe theoretischer Betrachtungen nicht mit aufgenommen, welche Tyndal benutzt, um die physische Möglichkeit von Absorption u. s. w. zu deduciren. Er geht dabei von der Lehre der Wellenbewegung aus und nimmt dabei für die materiellen Theilchen gewisse Zustände der Elasticität, besondere Arten von Federn und dergleichen mehr zu Hülfe. Schwerlich aber dürfte hierdurch eine vermehrte Einsicht für den gewöhnlichen Verstand erzielt werden, so wenig als dieses der Fall ist bei aus den entlegensten Tiefen geschöpften Formeln der analytischen Mechanik, welche Kirchhoff selbst in seiner Abhandlung in Poggendorff's Annalen, (übers. auch in den *Ann. de Phys.*) gebraucht. Es reicht hin, das eben aufgestellte durch die Erfahrung bewährte Gesetz von der Reciprocität

zwischen Ausstrahlung und Absorptionen zu kennen und gelten zu lassen. — In Beziehung auf den Versuch mit der salpetrigen Säure mag noch erwähnt werden, dass Dr. Weiss in Wien gefunden, dass die Entfernung der dunklen Spectralstreifen mit der Dichte oder Dicke der Gasschicht zunehme, also z. B. zwischen dem Streifen im Rothen und Grünen bei geringer Dicke 277,6, bei sehr grosser 266,8 Theile betrage. Aehnliches zeigt der weingeistige Extract des Pflanzenchlorophylls, wo bei einem stärkeren Auszug die Streifen viel breiter erscheinen. Da nun auch die dunklen Linien im Sonnenspectrum beim Auf- und Untergang im Verhältniss zu einem höheren Sonnenstande etwa um das 3fache verdickt erscheinen und auch die Anzahl derselben je nach dem Stande, den Jahreszeiten u. s. w. wechselt, so folgert er hieraus: Dass wir in sämmtlichen Linien nur Absorptionsstreifen unserer Atmosphäre vor uns haben" (Sitzungsber. der Kais. Akad. Bd. III, Abth. II, vom 3. Jun. 1861). Eine solche Folgerung ist indessen jetzt ganz unhaltbar. Denn entstünden die Streifen wirklich in unserem Luftkreise, so müssten sie offenbar von dampfförmigen Metallen, welche von einem stärkeren Licht durchdrungen werden, herrühren, zu welcher Entstehung jedoch gar keine denkbare Basis vorhanden ist. Ihr solarischer Ursprung schliesst aber keineswegs den Einfluss der Atmosphäre auf ihre wechselnde Gestaltung aus.)

XXX.
Ueber die Constitution der Oxacetsäuren.

Von

Heintz.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1861.)

Würtz und Butlerow haben die Meinung aufgestellt, diese Säuren seien Aethersäuren der Glykolsäure, während

der Verf. das Alkolradical als innerhalb des Radicals derselben enthalten betrachtet. Derselbe weist darauf hin, dass jene nur den einen früher von ihm angeführten Grund für seine Ansicht als ungenügend zurückweisen, auf den anderen aber gar nicht Rücksicht nehmen, der darin besteht, dass beim Erhitzen der Oxacetsäuren mit Benzoësäure Benzoglykolsäure nicht gebildet, der entsprechende Alkohol nicht ausgeschieden wird. Erneute Versuche haben gelehrt, dass in der That eine solche Zersetzung nicht eintritt, obgleich Glykolsäure unter diesen Umständen unter Wasserabscheidung in Benzoglykolsäure übergeht.

Um seine Ansicht noch näher zu begründen, bezieht sich der Verf. auf die Resultate der unter seiner Leitung ausgeführten Versuche von O. Siemens*), aus denen hervorgeht, dass der äthoxacetsaure Amyläther mit dem amoxacetsauren Aethyläther, obgleich vollkommen isomer, doch nicht identisch ist. Ihr Kochpunkt und ihr Geruch ist verschieden, und der eine zersetzt sich durch Kochen mit alhoholischer Kalilösung in Amylalkohol und äthoxacetsaures Kali, der andere in Aethylalkohol und amoxacetsaures Kali. Es geht daraus entschieden hervor, dass in diesen Aethern das eine Alkoholradical viel fester gebunden ist, als das andere, was, so weit bis jetzt bekannt, bei den eigentlichen Aethern der wahren zweibasischen Säuren nicht der Fall ist.

Der Verf. hat ferner den Glykolsäureäther durch Einwirkung von glykolsaurem Natron auf Monochloressigsäureäther bei Gegenwart von Alkohol dargestellt. Jenen Aether fand er vollkommen neutral, selbst wenn er in Wasser aufgelöst wird. Durch Kochen mit Basen geht er aber in glykolsaures Salz über, indem Alkohol ausgeschieden wird. Wird er mit Ammoniak behandelt, so geht er, ebenfalls unter Alkoholabscheidung, in Glykolamid über, welches, wie schon Dessaignes nachgewiesen hat, von dem Glykokoll, mit dem er die empirische Formel $\text{Є}_2H_5N\Theta_2$ theilt, wesentlich unterschieden ist. Das Glykolamid ist leicht löslich in Wasser und auch in kochendem Alkohol. In kaltem Al-

*) O. Siemens: Ueber die Amoxacetsäure und einige ihrer Verbindungen. Inauguraldissertation etc. Göttingen 1861.

kohol ist es jedoch nur schwer löslich. Bei einer Temperatur von 120° C. schmilzt es ohne sich zu zersetzen und verbindet sich nicht mit Basen. Das Glykokoll dagegen ist auch in kochendem Alkohol nicht löslich, schmilzt erst bei 170° C. und zersetzt sich dabei. Es verbindet sich mit Basen. Bei dieser Bildung des Glykolamids erhielt der Verf. als Nebenproduct saures glykolsaures Ammoniak, von der Zusammensetzung $\text{Є}_2H_3(NH_4)\Theta_3 + \text{Є}_2H_4\Theta_3$, einen in langen Nadeln krystallisirenden, in Wasser und kochendem Alkohol leicht löslichen Körper.

Wie sich das Glykolamid zu dem Glykokol, so verhält sich der Glykolsäureäther zur Aethoxacetsäure. Beide sind vollkommen isomer und besitzen doch sehr verschiedene Eigenschaften. Bei den zweibasischen Säuren, welche wahre Aethersäuren zu bilden im Stande sind, kennen wir zwei solche isomere Substanzen nicht. Der Verf. ist der Meinung, dass für beide Körper verschiedene Formeln aufgestellt werden müssen, und dass diess am besten mit Anwendung der Principien geschehen kann, die J. Wislicenus*) aufgestellt hat. Darnach ist die Formel für den Glykolsäureäther $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_2\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, während die für die Aethoxacetsäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_2\Theta \\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ ist. Wäre die letztere eine einfache Aethersäure, so müsste ihre Formel $\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_2 & \Theta \\ \text{Є}_2H_5, & H\end{matrix}\right\}\Theta_2$ sein, d. h. das Aethyl würde ein Wasserstoffatom in der Glykolsäure vertreten, welches dem zweiten Wasserstoffatom gleichwerthig ist. Diess ist nicht der Fall. Darum und weil die Ungleichwerthigkeit jener beiden Wasserstoffatome sich darin ausspricht, dass das durch Aethyl vertretene weit weniger leicht daraus ausgeschieden werden kann, als das andere, so, meint der Verf., müsse das Aethyl und so auch das Alkoholradical der anderen Oxacetsäuren als in dem näheren Radical (unvollkommenen Molekül nach Wislice-

---

*) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften. XIV, 96.

nus) derselben enthalten angesehen werden, welches selbst aber aus dem zweiatomigen Radical Glykolyl besteht, das mit dem Alkoholradical in den einfachen Wassertypus eingetreten ist.

Butlerow hat gegen diese von dem Verf. schon früher ausgesprochene Ansicht ebenso wie Würtz Einwendungen gemacht und namentlich darauf hingewiesen, dass z. B. Phosphorsuperchlorid gewiss das Alkoholradical aus den Oxacetsäuren wieder ausscheiden würde. Diesen Versuch hat zwar der Verf. noch nicht zu Ende geführt, allein es ist ihm gelungen, auf andere Weise diese Ausscheidung zu bewirken.

Bei der Destillation einer grossen Menge Aethoxacetsäure erhielt er ein Destillat, das sich nach einiger Zeit trübte und einen weissen, pulverförmigen, vollkommen amorphen Körper absetzte, der durch Auswaschen gereinigt und näher untersucht sich als *Dioxymethylen* erwies, die Substanz, welche Butlerow bei Einwirkung des Jodmethylens auf oxalsaures Silberoxyd erhielt, und deren Formel $C_2H_4O_2$ ist.

Bei Wiederholung des Versuchs, durch Destillation der Aethoxacetsäure diesen Körper zu erhalten, der so ausgeführt wurde, dass die schwer flüchtige, unzersetzte Säure stets wieder in die Retorte zurückfloss, bildete sich nur eine geringe Menge dieses Körpers. Dagegen wurden im Destillat zwei Schichten beobachtet, von denen die eine der Aethyläther der Aethoxacetsäure, die andere die letztere Säure in etwas Wasser gelöst war. In dem Rückstande, welcher in der Retorte enthalten war, fand sich Glykolsäure. Offenbar hat sich die Aethoxacetsäure bei der Destillation gemäss der Gleichung

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_2H_2O\\C_2H_5\end{array}\right\}O\\H\end{array}\right\}O=\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_2H_2O\\H\end{array}\right\}O\\H\end{array}\right\}O+\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_2H_2O\\C_2H_5\end{array}\right\}O\\C_2H_5\end{array}\right\}O$$

zersetzt. Hier war also wirklich, freilich nur aus einem sehr geringen Quantum der Aethoxacetsäure Aethyl ausgeschieden und Glykolsäure wieder gebildet worden.
Dasselbe erreicht man vollständig nach der von Butlerow*) zuerst auf die Aethoxypropionsäure angendeten Me-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 325.

thode. Erhitzt man in etwas Wasser gelöste Aethoxacetsäure mit Jodphosphor, so destillirt Jodäthyl ab und zugleich ist in dem über demselben stehenden wässrigen Destillat Essigsäure enthalten. Im Rückstand in der Retorte kann endlich noch Glykolsäure nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass in der That das Alkoholradical der Oxacetsäuren wieder aus denselben ausgeschieden werden kann. Diess geschieht aber nur unter weit energischeren Zersetzungseinflüssen, als die sind, welche das basische Wasserstoffatom der Glykolsäure auszuscheiden vermögen. Desshalb hält es der Verf. immer noch für gerechtfertigt, diese Säuren nicht als Aethersäuren zu betrachten, sondern das Alkoholradical als in dem näheren Radical enthalten anzusehen. Alle Erscheinungen, die wir an diesen Körpern bis jetzt kennen, lassen sich bei Annahme dieser Ansicht vollkommen erklären, während die entgegengesetzte Ansicht nicht erklärt, wesshalb sich die beiden Wasserstoffatome in der Glykolsäure so sehr verschieden verhalten, wesshalb die an die Stelle des einen tretenden Metalle und Radicale so leicht, die an die Stelle des anderen tretenden dagegen so schwer wieder aus der entstandenen Verbindung ausgeschieden werden können.

XXXI.
Ueber die Paraäpfelsäure *).

Von
Heintz.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1861.)

Der erste Theil dieser Arbeit hat das Hydrat und die Metallderivate dieser Säure zum Gegenstand.

Durch die Untersuchung derselben wird erwiesen, dass die von Würtz **) durch Einwirkung von Salpetersäure

*) Dies. Journ. LXXIX, 239.
**) *Compt. rend. t. LI, p. 162.*

auf Diglykol erhaltene Säure mit der Paraäpfelsäure identisch ist. Der Verf. hatte auch, lange bevor ihm die Arbeit von Würtz bekannt geworden, die Ansicht gehegt, es möchte die Paraäpfelsäure das Radical Glykol zwei Mal enthalten, und ihr daher der Name Diglykolsäure, den ihr Würtz ertheilt hat, zukommen. Die zu Nachweis dessen angestellten Versuche, so wie einige andere, die den Zweck hatten, eine vortheilhaftere Methode zur Darstellung der Diglykolsäure, wie der Verf. von nun an mit Würtz die Säure nennt, aufzufinden, werden im zweiten Theil der Abhandlung beschrieben.

Das Diglykolsäurehydrat erhielt der Verf. aus dem Bleisalz, welches niederfällt, wenn neutrale Lösungen von diglykolsaurem Alkali und essigsaurem Bleioxyd gemischt werden, durch Schwefelwasserstoff.

Das Diglykolsäurehydrat bildet schöne, grosse, durchsichtige, farblose an der Luft aber undurchsichtig und milchweiss werdende Krystalle, deren Form ein rhombisches Prisma von 113° oder von 74° ist. Es kommen daran die Abstumpfungsflächen der scharfen wie der stumpfen Seitenkanten vor. Diese Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und auch etwas löslich in Aether. Sie schmeckt stark sauer, ist geruchlos, dreht die Polarisationsebene nicht, wird durch Kalkwasser nicht gefällt. Strontian- aber und Barytwasser geben nach einiger Zeit Niederschläge. Unter 150° schmilzt die Säure und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch salpetersaures Silberoxyd wird sie erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt. Ein Ueberschuss von Ammoniak löst aber den Niederschlag wieder auf, der durch Kochen dieser Lösung unverändert wieder erscheint. Die Krystalle fand der Verf. der Formel $C_4H_6O_5 + H_2O$ gemäss zusammengesetzt. Das Krystallwasser entweicht leicht bei 100° C.

Mit den Alkalien bildet die Diglykolsäure je zwei Salze, ein saures und ein neutrales. Letztere sind leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol und können nur schwierig krystallisirt werden, erstere dagegen sind schwerer löslich in Wasser, nicht löslich in Alkohol und krystalli-

siren leicht, ohne dabei Wasser aufzunehmen. Ihre Formel fand der Verf. = $C_4H_5MO_5$.

Das saure diglykolsaure Kali bildet rhombische Prismen, deren scharfe Seitenkanten durch sehr stark ausgebildete Flächen abgestumpft sind. Es findet sich eine vordere und eine hintere schiefe Endfläche vor. Oft sind die Krystalle in der Art verwachsen, dass die einzelnen Individuen sich in gleicher Stellung wiederholend entweder parallel der vorderen schiefen Endfläche oder der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante an einander gelegt sind. Durch Aneinanderlegen von zwei nach der einen Weise verbundenen, aus je zwei Individuen bestehenden Combinationen entstehen Gestalten, die einer Backzahnkrone ausserordentlich ähnlich erscheinen. Oft erscheint die Wiederholung der Krystalle noch weit vielfältiger. Immer aber sind die entsprechenden Flächen der Individuen solcher Combinationen mit einander parallel.

Das saure diglykolsaure Natron krystallisirt in kleinen quadratischen Tafeln, deren Form nicht näher bestimmt werden konnte.

Das saure diglykolsaure Ammoniak hat der Verf. schon früher beschrieben, ohne aber die Form der Krystalle desselben festzustellen. Auch jetzt, wo ihm mehr Material zu Gebote stand, ist es ihm nicht gelungen, messbare Krystalle zu erzeugen Dieses Salz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul sofort weisse Niederschläge. Essigsaure Bleisalze bringen darin nach einiger Zeit weisse, krystallinische Niederschläge hervor. Schwefelsaures Kupferoxyd veranlasst darin nach einiger Zeit einen blauen, aus kleinen mikroskopischen Kügelchen, salpetersaures Kobaltoxydul einen erst nach längerer Zeit entstehenden röthlichen, krystallinischen Niederschlag.

Diglykolsaures Natron-Ammoniak hat der Verf. noch nicht rein darstellen können, da dieses Salz leicht Ammoniak abgiebt und sehr leicht auflöslich ist.

Auch das diglykolsaure Kalinatron ist sehr leicht löslich in Wasser, aber doch krystallisirbar. Indessen gelang es nicht, grosse Krystalle zu erzeugen. Sie erscheinen prismatisch tafelartig und besitzen Perlmutterglanz. In Alko-

kol ist dieses Salz unlöslich. Die Analysen desselben führten zu der Formel $C_4H_4KNaO_5 + 2H_2O$.

Diglykolsaure Magnesia entsteht durch Sättigen der Säure mit gebrannter Magnesia. Das Salz krystallisirt beim Verdunsten in kleinen prismatischen Krystallen, die sich in Wasser schwer, aber doch viel leichter lösen, als die Salze der übrigen alkalischen Erden. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel $C_4H_4Mg_2O_5 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100° C., sondern kann nur bei einer 200° übersteigenden Temperatur schnell ausgetrieben werden.

Die diglykolsaure Kalkerde fand der Verf. wie Würtz nach der Formel $C_4H_4Ca_2O_5 + 6H_2O$ zusammengesetzt. Auch dieses Salz verliert erst bei ziemlich hoher Temperatur (180° C.) sein Krystallwasser vollständig. Ueberhaupt sind die Eigenschaften dieses Salzes die schon von Würtz angegebenen.

Diglykolsaure Strontianerde entsteht beim Mischen von Lösungen von diglykolsaurem Alkali und Chlorstrontium. Ein weisser, krystallinischer Niederschlag setzt sich ab, der in Wasser schwer, in Alkohol nicht auflöslich und der Formel $C_4H_4Sr_2O_5 + H_2O$ gemäss zusammengesetzt ist.

Die diglykolsaure Baryterde ($C_4H_4Ba_2O_5 + H_2O$) hat die Eigenschaft, dass, wenn sie aus dem neutralen Ammoniaksalz durch Chlorbaryum, beide in concentrirter Lösung, präcipitirt worden ist, sie von dem überschüssigen Chlorbaryum und von dem gebildeten Chlorammonium durch Waschen nicht befreit werden kann. Man muss sie, um sie zu reinigen, umkrystallisiren, und dann besitzt sie eben obige Zusammensetzung.

Diglykolsaures Zinkoxyd bildet, aus heissen concentrirten Lösungen ausgeschieden, Krystallblättchen, die in Wasser schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Seine Formel ist dann $C_4H_3Zn_2O_5$. Entstehen aber die Krystalle in kalter Flüssigkeit sehr allmählich, so bilden sie schiefe rhombische Prismen, und ihre Zusammensetzung ist dann durch die Formel $C_4H_4Zn_2O_5 + 3H_2O$ ausdrückbar.

Diglykolsaures Kupferoxyd ist ein wenig krystallinisch erscheinender, sandiger, aber blau gefärbter Niederschlag, der sehr schwer in Wasser löslich ist, aber etwas Wasser bindet, das bei 180° daraus ausgetrieben werden kann. Der Gewichtsverlust, den das Salz bei dieser Temperatur erleidet, beträgt nur etwas über 3 p.C. Es scheint aber selbst bei dieser Temperatur noch etwas Wasser zurückzuhalten und die Formel des nicht getrockneten Salzes ist, wenn diese Annahme richtig ist, $2(C_4H_4Cu_2O_5) + H_2O$.

Diglykolsaures Bleioxyd kann leicht durch doppelte Zersetzung neutraler, löslicher diglykolsaurer Salze durch neutrales essigsaures Blei dargestellt werden. Es bildet kleine weisse, mikroskopische Krystalle von prismatischer Form. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und der Formel $C_4H_4Pb_2O_5$ gemäss zusammengesetzt, enthält also kein Krystallwasser.

Durch basisch-essigsaures Bleioxyd ein mehr Bleioxyd enthaltendes Salz darzustellen gelang dem Verf. nicht.

Das Silbersalz hat der Verf. nicht näher untersucht, da diess schon von Würtz geschehen ist.

Um darzuthun, dass zwei Atome Glykolyl in einem Atom Diglykolsäure enthalten sind, hat der Verf. die Einwirkung von Monochloressigsäurehydrat auf glykolsaures Natron studirt.

Das zu diesen Versuchen dienende glykolsaure Natron war theils aus Glykolsäurehydrat, theils aus glykolsaurem Zink durch kohlensaures Natron dargestellt worden. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Krystallen, die der Formel $C_2H_3NaO_3 + H_2O$ gemäss zusammengesetzt sind. Aus verdünntem Alkohl erhielt es der Verf. aber in grösseren Krystallen. Diese Krystalle bilden rhombische Prismen deren scharfe Seitenkante sehr stark abgstumpft ist. Das Ende des Prismas bildet ein Oktaëder, das auf die Säule schief aufgesetzt ist und mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante nahezu denselben Winkel bildet, wie ein gerade auf letztere aufgesetztes Flächenpaar. Dieses

Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und besteht aus $2(€_2H_3NaΘ_3) + H_2Θ$.

Eine Mischung des bei 150° C. vom Krystallwasser befreiten Salzes mit Monochloressigsäurehydrat und wasserfreiem Aether verändert sich bei 100° nicht. Bei höherer Temperatur aber (160—200° C.) bildet sich Chlornatrium, ein gasförmiger, riechender Körper, Glykolid und Glykolsäure; Diglykolsäure war nicht oder nur spurweise entstanden.

Erhitzt man ein Gemisch von trocknem glykolsauren und monochloressigsaurem Natron, so findet bei 100° C. keine Zersetzung statt, bei 180° bräunt sich die Mischung. Aber Diglykolsäure konnte darin nicht entdeckt werden. Das zu diesem Versuch verwendete monochloressigsaure Natron war direct aus den Bestandtheilen dargestellt worden, und liess sich unter der Luftpumpe ganz wasserfrei erhalten. Krystalle desselben konnte der Verf. nicht erzeugen. Bei 100° C. nicht erreichender Temperatur kann es ohne Zersetzung erhitzt werden. Wird es aber etwas über 100° erhitzt, so schmilzt es, wird braun und zersetzt sich unter Blasenwerfen, wobei viel Chlornatrium und Glykolid entsteht.

Bei der Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf glykolsaures Natron entsteht zwar eine geringe Menge Diglykolsäure, wenn dieselbe bei Gegenwart von verdünntem Alkohol und bei einer Temperatur von 100° C. geschieht. Wird dagegen die Mischung jener beiden Körper mit wasserfreiem Alkohol oder Aether gemischt im Wasserbade erhitzt, so bildet sich Chlornatrium und Glykolsäureäther, Diglykolsäure aber kann in den Producten nicht entdeckt werden.

Wurden jene beiden Körper ohne weitere Beimischung in einem zugeschmelzten Rohr bis 190—200° C. erhitzt, so entstand ein riechendes Gas, Chlornatrium, Glykolid, Glykolsäureäther und eine kleine Menge einer braunen theerartigen Masse, deren Natur der Verf. nicht näher ausmitteln konnte. Durch Behandlung derselben mit Kali entstand weder glykolsaures noch diglykolsaures Kali.

Lässt man Glykolsäurehydrat bei 155° auf Glykolid einwirken, so erhält man durch Behandlung der Mischung mit Wasser und Barythydrat nur glykolsauren Baryt.

Auch beim Kochen von Glykolid mit Kalihydrat entsteht nur glykolsaures Kali.

Diglykolsäure bildet sich ebenfalls nicht, wenn man glykolsaures Natron mit Natronhydrat mehrfach stark einkocht, so stark, dass eingetropftes Wasser lebhaftes Zischen verursacht.

Auch durch höhere Temperatur glykolsaures Natron in diglykolsaures überzuführen gelingt nicht. Bei 260° destillirt von diesem Salz Wasser, und ein gelbliches, brenzlich und entfernt an Krausemünzöl oder spanisch Hopfenöl erinnerndes Oel ab, während sich gleichzeitig ein Kohlensäure reichlich enthaltendes Gas entwickelt. Im Rückstande findet sich neben noch unzersetztem glykolsauren Natron etwas oxalsaures und kohlensaures Natron und das Natronsalz einer nicht krystallisirbaren Säure, die mit Bleioxyd ein amorphes, in Wasser wenig oder gar nicht lösliches, nach dem Kochen und Wiedererkalten des Wassers aber unter dem Mikroskop undeutlich nadelig krystallinisch erscheinendes, mit Kalk ein lösliches, im Kochen aber sich ausscheidendes Salz bildet, und in deren Bleisalz der Verf. im Mittel 55,73 p.C. Blei, 22,67 p.C. Kohlenstoff und 2,04 p.C. Wasserstoff fand. Die geringe Ausbeute bei Darstellung dieser Substanz hinderte den Verf. bis jetzt, die Natur derselben vollkommen festzustellen. So viel ist aber gewiss, dass sie weder Paraäpfelsäure noch Aepfelsäure war. Auch auf diese Weise entsteht also jene Säure nicht.

Beim Erhitzen des Hydrats der Glykolsäure auf 200 bis 240° C. entsteht zwar etwas Diglykolsäure, aber nur eine sehr geringe Menge. Sie findet sich in dem dabei abdestillirten sauren Wasser. Ausserdem aber bildet sich Glykolid und eine geringe Menge Dioxymethylen.

Beim Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser entsteht nur Glykolsäure, keine Diglykolsäure. Dampft man die saure Flüssigkeit, die natürlich auch freie Salzsäure enthält, zur Trockne ab, so enthält der Rückstand

Glykolid. Diese Substanz entsteht also ohne Zweifel durch Einwirkung von Salzsäure auf Glykolsäurehydrat.

Als der Verf. aber bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge Monochloressigsäureäther durch Einwirkung von salzsaurem Gas auf eine alkoholische Lösung der Monochloressigsäure die von dem durch Wasser gefällten Aether geschiedene Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft und mit Kalkhydrat gekocht hatte, krystallisirte beim Erkalten der neutralisirten und dann filtrirten Lösung diglykolsaure Kalkerde in reichlicher Menge heraus. Der Verf. war anfänglich der Meinung, der Rückstand im Wasserbade müsse schon Diglykolsäure gewesen sein. Allein die Versuche, welche, um diese Vermuthung zu bestätigen, angestellt wurden, führten zu negativen Resultaten.

So z. B. entsteht durch Kochen von Monochloressigsäureäther mit dem Hydrat derselben Säure in alkoholischer Lösung Diglykolsäure nicht. Sie hätte sich möglicher Weise nach der Gleichung $\text{Ɵ}_2H_3Cl\Theta_2 + \text{Ɵ}_2H_2(\text{Ɵ}_2H_5)Cl\Theta_2$ $\text{Ɵ}_2H_6\Theta = \text{Ɵ}_4H_6\Theta_5 + 2(\text{Ɵ}_2H_5)Cl$ bilden können. Vielmehr entsteht hierbei aus dem Hydrat der Monochloressigsäure und dem Alkohol der Aether dieser Säure. Kocht man dagegen diesen Aether mit wasserhaltigem Alkohol, dem man allmählich immer mehr Wasser beimischt, so zersetzt sich der Aether unter Bildung von Alkohol und Monochloressigsäurehydrat.

Endlich führte die Vermuthung, jene mit Kalkhydrat so reichlich diglykolsauren Kalk bildende Säure sei Monochloressigsäure gewesen, den Verf. zu dem Versuch, der das beste Mittel kennen lehrte, Diglykolsäure aus Monochloressigsäure in grossen Mengen zu erzeugen. Kocht man nämlich diese Säure mit vielem Wasser und mit Kalkhydrat, so geht fast die ganze Menge derselben unter Bildung von Chlorcalcium in diglykolsauren Kalk über. Es entsteht nur eine kleine Quantität des glykolsauren Kalks. Der so gewonnene diglykolsaure Kalk ist vollkommen farblos und rein. Aus ihm lassen sich alle Derivate der Diglykolsäure, namentlich auch das Hydrat derselben, leicht darstellen.

XXXII.

Ueber Saponin und Caïncin und deren Spaltungsproducte.

Von

Fr. Rochleder.

(Aus d. 45. Bande d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.)

Bei Versuchen, welche ich mit Herrn Dr. R. Schwarz über die Zusammensetzung des Saponin angestellt, fanden wir für Saponin von drei verschiedenen Darstellungen:

C	52,45	52,55	52,63
H	7,30	7,03	7,48
O	40,25	40,42	39,89
	100,00	100,00	100,00

Wir stellten für das Saponin die Formel $C_{24}H_{20}O_{14}$ auf.

Durch Behandlung einer wässrigen Saponinlösung mit Salzsäure in der Siedhitze erhielten wir ein Kohlenhydrat, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprechend gefunden wurde, und eine gelatinöse Substanz, die wir für identisch mit dem Chinovabitter hielten.

Zwei Analysen mit Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen gaben uns;

C	63,35	67,04
H	8,57	8,88
O	28,08	24,08
	100,00	100,00

Bolley stellte (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 211) für das Saponin die Formel $C_{36}H_{24}O_{20}$ oder $C_{72}H_{48}O_{40}$ auf. Das Schema $C_{72}H_{48}O_{40} + 10HO = C_{24}H_{18}O_{10} + 4[C_{12}H_{10}O_{10}]$ versinnlicht die Spaltung des Saponin in ein Kohlenhydrat und Sapogenin.

Noch in demselben Jahre veröffentlichte Bolley (Bd. XCI, p. 117) eine Nachschrift zu seiner Untersuchung und stellte darin die Resultate der Analysen von Bussy, Fremy und Overbeck mit seinen Analysen und den von mir und Dr. Schwarz gemachten zusammen, und zeigte deutlich,

dass in allen diesen Analysen des Saponin und Sapogenin keine Uebereinstimmung herrscht, und dass der Grund dieses Mangels an Uebereinstimmung auch durch die Arbeit von mir und Dr. Schwarz nicht nachgewiesen sei.

Ich habe in Folge dieser Kritik von Bolley die Arbeit mit dem Saponin damals mit Herrn Dr. Schwarz wieder aufgenommen und später den Herrn v. Payr veranlasst, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Die Resultate, welche im hiesigen Laboratorium erhalten wurden, reichen hin, wie ich glaube, die Zusammensetzung des Saponin und seines Spaltungsproductes, des Sapogenin, festzustellen und die Gründe ersichtlich zu machen, welchen der Mangel an Uebereinstimmung zuzuschreiben ist, der sich in den Resultaten zeigt, welche verschiedene Chemiker bei der Untersuchung des Saponin und Sapogenin erhalten haben.

Es hat sich bei diesen Versuchen im hiesigen Laboratorium herausgestellt, dass man oft, aber nicht immer, reines Saponin erhält, wenn man die Wurzel von *Gypsophila* zerkleinert, mit Weingeist von 40° B. auskocht, das Decoct abcolirt und auf einem Wasserbadtrichter filtrirt, das beim Erkalten sich abscheidende Saponin auf einem Filter sammelt, zu wiederholten Malen in heissem Weingeist löst und nach dem Erkalten durch ein Filter von der Mutterlauge trennt, anfangs mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, zuletzt mit reinem Aether wäscht und trocknet. Bisweilen erhält man aus scheinbar gleichem Material, bei ganz gleichem Verfahren kein reines Saponin, sondern ein Gemenge dieses Körpers mit einem oder mehreren anderen, die bisweilen ganz in der Wurzel zu fehlen scheinen. Möglich und wahrscheinlich ist es, dass die Zeit der Einsammlung zu verschiedenen Vegetationsepochen hier von Einfluss ist. Davon rühren die Differenzen in den Analysen des Saponin her. Ich komme später auf diese eben erwähnten Verunreinigungen und die Mittel, sie zu entfernen, zurück.

Das Saponin liefert bei der Spaltung durch Säuren eine so grosse Menge von Kohlenhydrat, wie kein anderer bis jetzt bekannter Körper. Eine vollkommene Spaltung ist jedoch nur schwierig zu bewerkstelligen. Während die ersten Aequivalente des Kohlenhydrates mit Leichtigkeit

austreten, sind die folgenden viel schwieriger abzutrennen und das letzte Aequivalent kann nur bei Behandlung siedender, alkoholischer Lösungen mit Salzsäuregas abgeschieden werden. Der Mangel an Uebereinstimmung in den Analysen des Sapogenin findet in diesem Verhalten des Saponin seine Erklärung.

Ich habe mit Dr. Schwarz Saponin, welches zwei Mal in siedendem Weingeist von 40° B. gelöst worden und nach dem Erkalten aus der Lösung niedergefallen war, in einer grossen Menge von Weingeist gelöst, die Lösung mit etwas wasserfreiem Weingeist und dann mit einem Gemisch von Alkohol und Aether versetzt und das hierdurch gefällte Saponin zur Bestimmung der Zuckermenge bei seiner Spaltung benutzt.

0,4065 Saponin, bei 110° C. im Vacuo getrocknet, gaben 0,769 Kohlensäure und 0,271 Wasser.

0,4615 hinterliessen 0,014 feuerbeständigen Rückstand.

Nach Abzug der Asche auf 100 Theile berechnet:

C	53,20
H	7,64
O	39,16
	100,00

1,126 Saponin (aschenfrei berechnet) gaben mit Salzsäure und Wasser zersetzt 1016 C.C. Flüssigkeit, von der 36 C.C. nach der Methode von Fehling bestimmt, 0,025 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) enthielten. Somit gaben 100 Saponin 62,66 Zucker.

Die Behandlung mit Säure war lange Zeit fortgesetzt worden, dennoch war die Spaltung keine vollkommene, das Spaltungsproduct war der Formel $C_{68}H_{52}O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt.

Die Spaltung des Saponin wird für diesen Fall durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$C_{128}H_{105}O_{71} + 7HO = C_{68}H_{52}O_{18} + 5[C_{12}H_{12}O_{12}].$$

Als v. Payr eine Portion Gypsophilawurzel mit Weingeist von 40° B. auskochte, das heisscolirte und filtrirte Decoct zum Erkalten hinstellte, das abgeschiedene Saponin mit ätherhaltigem Weingeist und zuletzt mit Aether reinigte, erhielt er anscheinend reines Saponin, welches aber bei der Analyse sich als unrein erwies.

I. 0,302 davon gaben 0,53 Kohlensäure und 0,1855 Wasser.

II. 0,2845 gaben 0,4985 Kohlensäure und 0,1755 Wasser.

III. 0,282 hinterliessen nach dem Glühen. Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und wiederholtes Glühen 0,005 oder 1,7 p.C. feuerbeständigen Rückstand.

Auf 100 Theile der Substanz berechnet sich nach Abzug der Asche:

	I.	II.
C	48,73	48,65
H	6,95	6,97
O	44,32	44,38
	100,00	100,00

Um das Saponin von den Beimengungen zu trennen, welche hier vorhanden sein mussten, wurde folgendes Verfahren von Payr eingeschlagen: Das Saponin wurde in der kleinsten, erforderlichen Menge Wasser gelöst und die Lösung in einem gut verschliessbaren Gefässe mit gesättigtem Barytwasser vermischt. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit war weingelb gefärbt. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Barytwasser gewaschen, dann in reinem Wasser gelöst und in die Lösung Kohlensäuregas geleitet. Nach dem Erwärmen im Wasserbade wurde der kohlensaure Baryt durch ein Filter entfernt, das Filtrat mit ätherhaltigem Alkohol versetzt und der dadurch gebildete Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

Bei der Analyse fand ihn v. Payr zusammengesetzt, wie folgt:

I. 0,3198 Saponin gaben 0,5935 Kohlensäure und 0,2085 Wasser.

II. 0,2955 gaben 0,5455 Kohlensäure und 0,187 Wasser.

III. 0,3033 liessen 0,01314 oder 4,33 p.C. Rückstand.

In 100 Theilen hat dieses Saponin folgende Zusammensetzung nach Abzug der Asche:

	I.	II.
C	52,90	52,65
H	7,57	7,34
O	39,53	40,01
	100,00	100,00

Das Saponin war somit als Saponin-Baryt niedergefallen, die Verunreinigungen als Barytverbindungen im Barytwasser gelöst worden*), während der Saponin-Baryt in Barytwasser unlöslich oder wenigstens äusserst wenig löslich ist.

---

*) Die weingelbe Barytlösung, welche von dem Saponin-Baryt abfiltrirt war, hat v. Payr ebenfalls mit Kohlensäuregas behandelt, im Wasserbade erwärmt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft. Es blieb ein in der Wärme zäher, in der Kälte spröder Rückstand, der sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess, welches bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0,325 gaben 0,4943 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

II. 0,2958 gaben 0,4475 Kohlensäure und 0,1657 Wasser.

0,3367 hinterliessen 0,0285 schwefelsauren Baryt oder 5,56 p.C. Baryt.

Diese Saponinverunreinigung enthält demnach viel weniger Kohlenstoff als das Saponin. Es liesse sich darauf folgende Formel berechnen, auf die wir weiter keinen Werth legen:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C 94	= 564	41,76	41,48	41,26
H 86	= 86	6,37	6,29	6,24
O 78	= 624	46,20	46,67	46,94
1BaO	= 76,6	5,67	5,56	5,56
	1350,6	100,00	100,00	100,00

Das rohe mit Barytwasser noch nicht gereinigte Saponin zeigte auch gegen Kalihydrat ein eigenthümliches Verhalten, welches am reinen Saponin nicht beobachtet wird. Mit concentrirter Aetzkalilauge übergossen und bis zur Honigconsistenz in einer Silberschale eingedampft, löste sich dasselbe in wenig Wasser, gab auf Zusatz von Alkohol gelbliche, klebrige Klumpen und eine klare Flüssigkeit, die abfiltrirt und im Wasserbade zur Entfernung des Weingeistes destillirt wurde.

Der Rückstand der Destillation liess auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag fallen, den v. Payr in sehr wasserhaltigem, erwärmten Weingeist löste. Beim Erkalten schieden sich farblose, lange Krystallnadeln ab, welche bei 100° C. getrocknet. folgende Zusammensetzung zeigten:

I. 0,2595 gaben 0,642 Kohlensäure und 0,1385 Wasser.

II. 0,2565 gaben 0,6335 Kohlensäure und 0,1375 Wasser.

Sie waren frei von unverbrennlichen Beimengungen. Diese Zusammensetzung würde folgender Formel entsprechen, auf die ebenfalls weiter kein Werth gelegt wird:

Das mit Baryt gereinigte Saponin hat v. Payr im Wasser gelöst, durch Erhitzen mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt, nach dem Erkalten die abgeschiedenen gelatinösen Flocken auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Wir erhielten aus 1,4743 Saponin (entsprechend 1,411 aschenfreier Substanz) 536 C.C. einer Flüssigkeit, wovon 268 bis auf 330 C.C. verdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet wurden. 22 C.C. enthielten, nach der Methode von Fehling bestimmt, 0,025 Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$). 100 Saponin hatten somit 53,1 Zucker gegeben.

Die gleichzeitig entstandene Gallerte fand v. Payr bei 100° C. getrocknet in folgender Weise zusammengesetzt:

I. 0,2017 gaben 0,479 Kohlensäure und 0,1605 Wasser. Nach längerem Trocknen:

II. 0,1725 gaben 0,4125 Kohlensäure und 0,1312 Wasser. In 100 Theilen:

	I.	
C	64,76	65,22
H	8,84	8,44
O	26,40	26,34
	100,00	100,00

Wären hier 4 Aeq. Zucker ausgetreten, so hätte man 49,6 p.C. Zucker erhalten müssen. Die Zersetzung ist etwas weiter gegangen, man erhielt 53 p.C. Zucker und dem entsprechend eine etwas mehr Kohlen- und Wasserstoff

		Berechnet	Gefunden.	
C	34 = 204	67,55	67,47	67,36
H	18 = 18	5,96	5,92	5,95
O	10 = 80	26,49	26,61	26,69
	302	100,00	100,00	100,00

Würde die krystallisirte Substanz aus der in Barytwasser gelösten Materie entstehen, so könnte aus dem Körper $C_{94}H_{86}O_{78}$ 1 Aeq. von $C_{34}H_{18}O_{10}$ neben 5 Aeq. eines Kohlenhydrates und 8 Aeq. Wasser gebildet werden, denn $C_{34}H_{18}O_{10} + 8HO + 5(C_{12}H_{12}O_{12}) = C_{94}H_{86}O_{78}$.

Da für die Reinheit des Barytsalzes $C_{94}H_{86}O_{78}$, BaO keine Sicherheit gegeben ist, ebenso die Formel $C_{34}H_{18}O_{10}$ nicht für das krystallisirte Product, als die allein richtige angesehen werden kann, so lange keine weiteren Beweise dafür beigebracht werden können: so sollen diese Formeln weiter nur als ein Bild der beiläufigen Zusammensensetzung dieser Körper dienen, ohne Anspruch auf einen bleibenden Werth.

haltende Substanz als das Spaltungsproduct $C_{80}H_{62}O_{28}$, welches beim Austritt von 4 Aeq. Zucker sich bildet.

Um eine vollkommene Spaltung des Saponin zu erzielen, stellte v. Payr nochmals eine Quantität reines Saponin aus Gypsophilawurzel dar. Das mit Barytwasser gereinigte Saponin wurde analysirt.

0,3515 gaben 0,6465 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

0,4068 gaben 0,0348 schwefelsauren Baryt = 5,61 p.C. Baryt, oder nach Abzug des Baryts in 100 Theilen:

C	53,14
H	7,52
O	39,34
	100,00

Dieses Saponin wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, in einer Atmosphäre von Kohlensäure gekocht, nach dem Erkalten die Lösung von den ausgeschiedenen gelatinösen Flocken abfiltrirt, die mit Wasser gewaschenen Flocken in wasserfreiem Weingeist gelöst und durch die siedende Lösung Salzsäuregas geleitet. Nach mehrstündiger Einwirkung setzten sich aus der braun gewordenen Flüssigkeit weisse Krystalle ab. Diese Krystalle sind das Product der vollkommenen Spaltung des Saponin, welches nach Umkrystallisiren aus Alkohol, von v. Payr bei 100° C. getrocknet, mit folgendem Resultat analysirt wurde:

I. 0,1622 gaben 0,4505 Kohlensäure und 0,1425 Wasser. Die Substanz erhielt keine Aschenbestandtheile.

II. 0,40925 Sapogenin, welches v. Payr aus einer grösseren Menge Sapogenin auf die obenerwähnte Weise dargestellt hatte, gaben bei 120° C. in einem trockenen Luftstrome getrocknet, 1,1375 Kohlensäure und 0,3597 Wasser. Die Substanz verbrannte ohne Rückstand.

Das Sapogenin enthält somit in 100 Theilen der Formel $C_{56}H_{42}O_8$ entsprechend:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C	56 = 336	76,02	75,75	75,81
H	42 = 42	9,50	9,76	9,76
O	8 = 64	14,48	14,49	14,43
	442	100,00	100,06	100,00

Das Sapogenin ist im Wasser unlöslich, es lösen sich nur Spuren in wässrigen Lösungen von ätzendem Kali,

wenn aber weingeistige Kalilösung mit demselben in Berührung kommt, so löst es sich auf. In Weingeist ist das Sapogenin ebenfalls in der Kälte sehr schwer löslich, leichter in heissem Weingeist, ohne dass die heissgesättigte Lösung etwas beim Erkalten absetzt, wenn sie nicht durch Eindampfen stark concentrirt wurde. Da Sapogenin sich aus einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat bei Zusatz wässriger Kalilösung grösstentheils abscheidet, so kann dieses Verhalten zur Reinigung von Sapogenin benutzt werden, welches mit braunen Zersetzungsproducten des Kohlenhydrates verunreinigt ist. Es fällt Sapogeninkali nieder, welches durch Waschen mit Wasser beinahe alles Kali verliert und von der letzten Spur durch Salzsäure haltendes Wasser befreit werden kann.

Stellen wir die Analysen des reinen Saponin und der Producte der unvollkommenen und vollkommenen Spaltung neben einander, so erhalten wir folgende Uebersicht:

Saponin bei 100° C. getrocknet:

	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C 128 = 768	52,97	52,45	52,55	52,63	52,90	52,65
H 106 = 106	7,31	7,30	7,03	7,48	7,57	7,32
O 72 = 576	39,72	40,25	40,42	39,89	39,53	40,03
Atomgew. 1450	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Saponin bei 100° C. im Vacuo getrocknet:

	Berechnet.	Gefunden.	
		VI.	VII.
C 128 = 768	53,30	53,19	53,14
H 105 = 105	7,29	7,63	7,52
O 71 = 568	39,41	39,28	39,34
1441	100,00	100,00	100,00

$$C_{128}H_{106}O_{72} + 8HO = C_{56}H_{42}O_8 + 6[C_{12}H_{12}O_{12}].$$

Treten aus dem Saponin nur 5 Aeq. Zucker aus, so entsteht das gelatinöse Spaltungsproduct $C_{68}H_{52}O_{18}$.

	Berechn.	Gefunden.
C 68 = 408	67,55	67,04
H 52 = 52	8,61	8,88
O 18 = 144	23,84	24,08
604	100,00	100,00

Dieses Product zerfällt demnach durch Salzsäuregas in alkoholischer siedender Lösung in folgender Weise

$$C_{68}H_{52}O_{18} + 2HO = C_{56}H_{42}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Treten aus dem Saponin 3 Aequivalente Zucker aus, so entsteht eine gelatinöse Substanz von der Zusammensetzung $C_{80}H_{61}O_{27}$ oder $C_{80}H_{62}O_{28}$.

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.*)
C 80 = 480	63,41	63,33	C 80 = 480	62,66	62,34
H 61 = 61	8,06	8,57	H 62 = 62	8,09	8,37
O 27 = 216	28,53	28,10	O 28 = 224	29,25	29,27
757	100,00	100,00	766	100,00	100,00

Wie schon in der im Jahre 1853 veröffentlichten Notiz über Saponin angegeben wurde, ist das aus Saponin durch wässerige Salzsäure beim Kochen erhaltene Kohlenhydrat kein Traubenzucker. Ich habe diesen Körper nicht krystallisirt erhalten. So viel ist gewiss, dass dieses Kohlenhydrat im Momente der Abscheidung ein anderer Körper ist, als nach einiger Zeit der Berührung mit der säurehaltigen Flüssigkeit in der Wärme. Im Momente der Abscheidung ist dieser Körper in Alkohol nahezu ganz unlöslich. Das Saponin dürfte somit bei der Zersetzung einen dem Dextrin oder Gummi nahestehenden Körper geben, der erst durch längere Einwirkung von Säuren in der Wärme in einen Zucker übergeht. Man kann daher das Saponin wohl ein Glykosegenid, wie ich diese Körper genannt habe, aber nicht ein Glykosid nennen. Die Zahlen, welche andere Chemiker bei der Analyse des Saponin und der Producte seiner Spaltung erhalten haben, finden in dem Vorhergehenden ihre Erklärung.

Fremy gibt der Aesculinsäure, welche er durch Behandlung des Saponin mit Säure dargestellt hatte und mit

*) 0,3208 bei 100° C. getrocknete Gallerte (in einen Strom von Kohlensäure) gaben 0,733 Kohlensäure und 0,2417 Wasser. Diese Gallerte war von v. Payr auf folgende Art dargestellt worden: Saponin durch Barytwasser gereinigt, wurde mit heissem Barytwasser übergossen. Bei längerem Stehen löste sich aller Saponin-Baryt auf. Die blass weingelbe Lösung wurde mit Kohlensäuregas behandelt, im Wasserbade erwärmt, und vom kohlensauren Baryt abfiltrirt. Beim Einengen auf dem Wasserbade gab das Filtrat eine zähe, im Wasser lösliche Masse, die in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht wurde. Die abgeschiedene, gelatinöse Masse wurde mit Kalkmilch gekocht, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene farblose Gallerte mit Wasser gewaschen und getrocknet.

dem Namen Aesculinsäure bezeichnete, weil er diesen Körper für identisch hielt mit einer Substanz, die er durch Einwirkung von Alkalien auf einen Bestandtheil der Rosskastanien erhalten hatte, die Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$.

Es ist daraus ersichtlich, dass Fremy es mit einem Spaltungsproducte des Saponin zu thun hatte, das aus Saponin durch Austritt von nur 2 Aequivalente Kohlenhydrat entstanden war.

$C_{128}H_{106}O_{72} = 2[C_{12}H_{12}O_{12}] + C_{104}H_{82}O_{48}$. Die Formel von Fremy verdoppelt stimmt nur im Wasserstoffgehalte nicht überein. Uebrigens hat Fremy von diesem Körper nur eine Analyse gemacht, welche ihm 56,91 p.C. Kohlenstoff und 8,64 Pc. Wasserstoff ergab. Die von Bolley angeführten Analysen Fremy's sind mit der Substanz aus Rosskastanien ausgeführt.

Bolley fand für Saponin 48,64—48,52 p.C. Kohlenstoff und 6,82—6,67 p.C. Wasserstoff. Fast ganz gleiche Zusammensetzung fand v. Payr für Saponin, bevor er es mit Barytwasser gereinigt hatte.

Das Product der Spaltung, welches Overbeck analysirte, entspricht der Formel $C_{80}H_{61}O_{27}$, es waren nur 3 Aequivalente des Kohlenhydrates ausgetreten.

Was die Zusammensetzung des Sapogenin anbelangt, so ist dieser Körper der Chinovasäure von Hlasiwetz nicht homolog, obwohl er mit derselben manche Aehnlichkeit zeigt. Möglich, dass das Sapogenin sich in Buttersäure und Chinovasäure spalten lässt. $C_{56}H_{42}O_8 + 4HO = C_{48}H_{38}O_8 + C_8H_8O_4$. Fortgesetzte Versuche werden hierüber Aufschluss geben. Durch Kochen mit Alkalien wird keine Buttersäure aus Saponin gewonnen.

Eine Stütze findet die Formel des Sapogenin an der Zusammensetzung des Spaltungsproductes der Caïncasäure oder besser gesagt Caïncin, welches dem Sapogenin homolog, nach der Formel $C_{60}H_{46}O_8$ zusammengesetzt ist.

Ueber die Caïncasäure oder das Caïncin habe ich gemeinschaftlich mit Professor Hlasiwetz im Jahre 1850 eine Mittheilung an die kaiserl. Akademie der Wissenschaften gemacht. Auf die damals ausgeführten Analysen wurde die Formel $C_{16}H_{13}O_7$ berechnet. Wir fanden, dass sich

dieser Stoff durch die Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme in Zucker und eine Substanz spaltet, welche wir Chiococcasäure nannten und später für identisch mit dem Chinovabitter hielten.

Die Versuche über das Caïncin habe ich seitdem mit einigen Unterbrechungen fortgesetzt. Ich habe vor sechs Jahren mit Herrn Kawalier reines Caïncin dargestellt, mit Salzsäure in wässeriger Lösung durch Erwärmen im Wasserbade dasselbe zersetzt, um die Menge des entstehenden Zuckers zu bestimmen. Im verflossenen Jahre habe ich die Arbeit wieder aufgenommen und bis jetzt fortgesetzt.

Ich stelle hier zuerst die Zahlen zusammen, welche bei der Analyse des Caïncin gefunden wurden.

In der im Junihefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie abgedruckten Abhandlung von Hlasiwetz und mir sind folgende Analysen mitgetheilt (dies. Journ. LI, 415.).

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
H	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
O	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Herr Kawalier fand folgende Zusammensetzung für die etwas unter 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz:

I. 0,2286 Caïncin gaben 0,4795 Kohlensäure und 0,1624 Wasser.

II. 0,2179 Caïncin gaben 0,459 Kohlensäure und 0,1542 Wasser.

	I.	II.
C	57,21	57,41
H	7,89	7,86
O	34,90	34,73
	100,00	100,00

Ich habe endlich aus Caïncin, das ich von Dr. Cl. Marquart in Bonn bezogen hatte durch öfteres Umkrystallisiren aus sehr wasserhaltigem, heissen Weingeist unter Zusatz von sehr wenig Thierkohle mir reine Substanz dargestellt.

I. 0,2633 Caïncin, bei 110° C. im Luftstrome getrocknet, gaben 0,5614 Kohlensäure und 0,1753 Wasser. 0,2633

liessen dabei im Schiffchen 0,0006 unverbrennlichen Rückstand.

II. 0,2966 gaben (von einer anderen Portion, die ich später bezogen hatte herstammend), bei 127° C. im Luftstrome getrocknet, 0,6309 Kohlensäure und 0,1957 Wasser und liessen im Schiffchen 0,0009 unverbrennlichen Rückstand.

Auf 100 Theile nach Abzug der Asche berechnet entspricht diess folgender Zusammensetzung:

	I.	II.
C	58,28	58,19
H	7,41	7,35
O	34,31	34,46
	100,00	100,00

Beim Zersetzen von Caïncin mit Wasser und Salzsäure bei 100° C. durch sechs Stunden erhielten Kawalier und ich 767 CC. Flüssigkeit (nachdem die Gallerte entfernt war), welche wir zur Bestimmung des Zuckers benützten. 102,8 — 103,3 CC. enthielten nach der Methode von Fehling geprüft, 0,025 Zucker, d. h. es waren 50,52 — 50,56 p.C. Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ enstanden. Diesem Versuche, bei bem noch keine vollständige Zerlegung stattgefunden hatte, entspricht schon ein Atomgewicht des Caïncin von circa 1065. Da die Gallerte fast ganz unlöslich im Wasser ist, wurde ihre Menge zur Controle bestimmt. 0,3681 Caïncin gaben dabei 0,1647 Gallerte oder 44,74 p.C.

Um eine vollständigere Spaltung zu erzielen, verfuhr ich in folgender Weise. Reines Caïncin wurde in Weingeist von 40° B. gelöst, hierauf Salzsäure und wasserfreier Alkohol zugesetzt und im Wasserbade erhitzt. Nach acht Stunden erhielt ich so unter öfterem Zusatz von Alkohol eine fast vollständige Spaltung. Nach dieser Zeit wurde mit dem Erwärmen im Wasserbade fortgefahren, aber stets so viel an Wasser von Zeit zu Zeit zugesetzt, als durch Verdampfen von Flüssigkeit verloren ging. So erhielt ich eine salzsaure, wässerige Lösung von Zucker und eine Masse etwas gelatinöser Flocken von schwach gelblicher Farbe. Wie die Farbe anzeigt, wird offenbar bei der Behandlung etwas Zucker verändert und die gefärbten, unlöslichen Zersetzungsproducte mischen sich dem Spaltungsproducte bei. 1,9478 Grm. reines Caïncin gaben so behan-

delt 0,7808 bei 100° C. getrocknetes Spaltungsproduct oder 40,0862 p.C. Der Berechnung nach hätte man 38 p.C. erhalten sollen.

Wenn die gelatinöse Substanz, welche durch die Spaltung des Caïncin entsteht, auch in Folge unvollkommener Spaltung noch ein Gemenge von verschiedenen Körpern ist, lässt sich dennoch mit Leichtigkeit das Product der vollkommenen Spaltung daraus darstellen. Wird die, mit Wasser gewaschene, gallertige Masse mit wenig concentrirter Kalilauge im Ueberschuss versetzt und so viel Weingeist von 40° B. zugesetzt, dass bei der Wärme des Wasserbades vollständige Lösung eintritt, hierauf der warmen Flüssigkeit etwas Wasser zugesetzt und der grösste Theil des Weingeistes verdunstet, so scheidet sich, als beinahe ganz unlöslich in wässeriger Kalilauge, das Kalisalz in feinen, seideglänzenden, schneeweissen Nadeln ab, während andere Beimengungen in der alkalischen Mutterlauge gelöst bleiben. Dieses Kalisalz wird auf ein Filter gebracht, wenn die Mutterlauge abgetropft ist, zwischen erneutem Löschpapier gepresst. Es lässt sich aus wasserhaltigem Weingeist nur dann umkrystallisiren, wenn etwas freies Aetzkali zugesetzt wird. Wasser zerlegt das Salz und entzieht ihm fast alles Kali.

Man kann sich somit aus diesem Kalisalz leicht das reine Spaltungsproduct darstellen. Dieses will ich *Caïncetin* nennen. Es löst sich in Alkohol, schwerer in kaltem, als in heissem, scheidet sich auf Zusatz von Wasser als durchsichtige Gallerte aus, die alle Flüssigkeit einschliesst, so dass das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass etwas ausfliesst. Aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt es nur schwer in Krystallen, die dem freien Auge erkennbar sind, meist in gelatinösen Klümpchen, welche aus mikroskopischen Krystallen bestehen. Solches Caïncetin, bei 130° C. im Luftstrome getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3377 gaben 0,9454 Kohlensäure und 0,2985 Wasser oder in 100 Theilen folgende der Formel $C_{60}H_{46}O_8$ entsprechende Zahlen:

			Berechnet.	Gefunden.
C	60 =	360	76,60	76,35
H	46 =	46	9,79	9,82
O	8 =	64	13,61	13,83
		470	100,00	100,00

Eine Kaliverbindung, eine blendend weisse, aus verfilzten, seideglänzenden Nadeln bestehende Masse gab, bei 118° C. im Luftstrome getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2891 gaben 0,7349 Kohlensäure und 0,2318 Wasser.

0,178 gaben 0,0299 schwefelsaures Kali, gleich 0,01617 Kali oder 9,088 p.C. KO.

In 100 Theilen:

			Berechnet.	Gefunden.
C	60 =	360	69,63	69,33
H	46 =	46	8,90	8,91
O	8 =	64	12,38	12,67
KO	=	47,1	9,09	9,09
		517,1	100,00	100,00

Caïncin oder Caïncasäure wurde einige Zeit mit Kalilösung gekocht und dann durch Salzsäure und Weingeist zerlegt, hierauf die Kaliverbindung des Caïncetin auf die oben angeführte Weise bereitet.

0,08 Substanz gaben 0,0132 schwefelsaures Kali oder 0,007138 KO.

0,1059 gaben 0,2702 Kohlensäure und 0,0865 Wasser.

Das Salz war bei 115° C. im Luftstrome getrocknet.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C	60 =	69,63	69,58
H	46 =	8,90	9,08
O	8 =	12,38	12,42
KO	=	9,09	8,92
		100,00	100,00

Eine andere Portion Kalisalz gab, in wasserhaltigem Weingeist gelöst, mit wässriger Chlorbaryumlösung versetzt, einen voluminösen, weissen, krystallinischen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, erst im Vacuo, dann bei 107° C. im Luftstrome getrocknet wurde. Trocken wird er beim Reiben äusserst stark elektrisch.

0,1919 Barytsalz gaben 0,4470 Kohlensäure und 0,147 Wasser und liessen im Schiffchen 0,0334 kohlensauren Baryt oder 0,02595 BaO, was auf 100 Theile berechnet, gibt:

		Berechnet.	Gefunden.
C 60	= 360	64,80	64,59
H 47	= 47	8,46	8,51
O 9	= 72	12,95	13,38
BaO	= 76,6	13,79	13,52
	555,6	100,00	100,00

Die Zusammensetzung des Caïncin muss diesen Daten nach durch die Formel $C_{120}H_{91}O_{53}$ ausgedrückt werden (in möglichst trockenem Zustande):

		Berechnet.	Gefunden.	
C 120	= 720	58,30	58,28	58,19
H 91	= 91	7,36	7,41	7,35
O 53	= 424	34,34	34,31	34,46
	1235	100,00	100,00	100,00

Die Spaltung durch Säure geht nach dem Schema vor sich $C_{120}H_{91}O_{53} + 15\,HO = C_{60}H_{46}O_8 + 5\,[C_{12}H_{12}O_{12}]$. Diese Zersetzungsweise verlangt 38,06 p.C. Caïncetin und 72,87 p.C. Zucker. Es wurden 40 p.C. unreines Caïncetin erhalten. Der Zucker lässt sich nicht nach der Methode von Fehling genau bestimmen, weil er bei der Darstellung theilweise Zersetzung erleidet. Die Zahlen, welche früher für die Producte unvollkommener Spaltung bei den Analysen sich ergaben, schwanken zwischen den Formeln $C_{72}H_{56}O_{18}$ und $C_{72}H_{54}O_{16}$.

		Ber.	Gef.			Ber.	Gef.
C 72	= 432	68,35	68,40	C 72	= 432	70,36	70,18
H 56	= 56	8,86	8,83	H 54	= 54	8,80	8,95
O 18	= 144	22,79	22,77	O 16	= 128	20,84	20,87
	632	100,00	100,00		614	100,00	100,00

Da $(C_{12}H_9O_3) \times 6 = C_{72}H_{54}O_{18}$ ist, so ergiebt sich warum ich längere Zeit diese Formel für den Ausdruck der Zusammensetzung des Spaltungsproductes hielt. Andere von mir und Hlasiwetz angeführte Analysen fallen zwischen die beiden oben gegebenen Extreme in die Mitte.

Es ergibt sich hieraus, dass das Caïncin das letzte Aequivalent des Kohlenhydrates am festesten gebunden enthält. Diese Verbindung, die wir Chiococcasäure genannt hatten, zerfällt erst durch Behandlung mit Salzsäuregas in siedender alkoholischer Lösung oder bei langem Erwärmen der Lösung in Weingeist mit wässriger Salzsäure. $C_{72}H_{56}O_{18} + 2\,HO = C_{60}H_{46}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Diese Substanz, die

täuschend ähnlich ist dem Körper der unter ähnlichen Umständen aus Saponin entsteht und = $C_{68}H_{52}O_{18}$ zusammengesetzt, sich durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung spaltet, indem $C_{68}H_{52}O_{18} + 2HO$ zu $C_{56}H_{42}O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}$ zerfällt, wurde lange von mir mit dieser für identisch und nur im Wassergehalte verschieden angesehen. Beide Körper sind aber homolog, wie das Caïncetin und Sapogenin selbst. Diese gehören einer Reihe von Körpern an, deren allgemeine Formel $C_mH_{m-14}O_8$ ist.

Bei dem Caïncetin gilt in Betreff der Beziehung zur Chinovasäure dasselbe, was beim Sapogenin gesagt wurde. Vorläufige Versuche, die ich übrigens noch nicht als beweisend ansehen kann, haben mir gezeigt, dass beim Schmelzen von Caïncetin mit Kalihydrat, wiewohl nur kleine Mengen von fetter Säure gebildet werden. Die Masse löst sich nach dem Schmelzen in Wasser zum Theil. Der ungelöste Theil wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gab ein saures Destillat, vom Geruch der Siliqua dulcis mit einem Nebengeruch nach Juften. Mit Barytwasser gesättigt, im Wasserbade eingedampft, von kohlensaurem Baryt abfiltrirt und zum Trocknen verdunstet, erhielt ich eine kleine Menge Barytsalz, die ich zu einer Barytbestimmung verwendete.

0,0192 Salz gaben 0,0144 schwefelsauren Baryt, entsprechend 49,26 p.C. BaO, der buttersaure Baryt erfordert 49,206 p.C. BaO.

Das in Kalilösung unlösliche Kalisalz war nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten, der Kohlenstoff variirte von 74,27 bis 75,20, der Wasserstoff von 10,86—10,80. Die Formel $C_{52}H_{42}O_8$ würde $C_{74,46}$ und nur 10,05 p.C. Wasserstoff verlangen. Die weiteren Beziehungen zur Chinovasäure müssen also noch durch Versuche festgestellt werden.

Das Kohlenhydrat, welches bei der Spaltung des Caïncin entsteht, ist kein Traubenzucker, es wird nicht krystallisirt erhalten.

Die von Maly beschriebene Sylvinolsäure, welche eine ausgesprochene 2 bas. Säure und amorph ist, gehört wohl ihrer Zusammensetzung nach (= $C_{50}H_{36}O_8$) in dieselbe Reihe wie Sapogenin und Caïncetin, aber ist wahrscheinlich

nur isomer mit dem Körper von dieser Zusammensetzung, der wirklich dieser Reihe angehört*).

Die hier beschriebenen Versuche mögen als Vorarbeit zur Untersuchung von *Aesculus Hippocastanum* angesehen werden. Nächstens werde ich der Akademie die Untersuchung zweier Stoffe aus Kastaniensamen vorzulegen die Ehre haben, wovon der eine von Fremy für Saponin gehalten wurde.

XXXIII.

Ueber mehratomige Harnstoffe.

So wie die aus dem Ammoniak derivirenden einsäurigen Monoamine mit Cyansäure die zu den Diaminen gehörigen Harnstoffe liefern (s. dies. Journ. LXXVIII, 438. 441), so geschieht diess auch durch die zweisäurigen Aminbasen, die für sich schon zu den Diaminen gehören, und es entstehen dadurch dem Harnstoff analoge Verbindungen, welche 4 Moleküle Ammoniak als Typus ihrer Constitution haben. Solcher Verbindungen hat J. Volhard einige untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 348).

Als Ausgangspunkt seiner Versuche wählte der Verf. das Aethylendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, dessen chlorwasserstoffsaures Salz in wässriger Lösung mit cyansaurem Silberoxyd digerirt wurde. Schon in der Wasserbadwärme findet die Umsetzung statt, und das vom Chlorsilber getrennte Filtrat liefert beim Eindampfen farblose Krystalle des neuen Harnstoffs, die aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt rein sind. Die Zersetzung findet so statt: $(C_4H_4)H_4N_2(HCl)_2 + C_4N_2Ag_2O_4 = C_8H_{10}N_4O_4 + 2AgCl$.

---

*) Vielleicht gelingt es in der Zukunft Beziehungen zwischen dem Caïncetin = $C_{60}H_{16}O_8$ und dem Rottlerin = $C_{60}H_{30}O_{14}$, dem Elaterin = $C_{60}H_{24}O_{18}$, dem Aconitin = $C_{60}H_{47}NO_{14}$ und dem Jervin = $C_{60}H_{46}N_2O_6$ *aufzufinden*.

Der *Aethylenharnstoff*, $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_2\\(C_4H_4)\\H_6\end{matrix}\right\}N_4$, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in sternförmigen Gruppen farbloser Nadeln, die sich in selbst kochendem absoluten Alkohol nur spärlich, in wässrigem Weingeist besser, in Aether gar nicht lösen. Aus Weingeist krystallisirt sieht er dem gewöhnlichen Harnstoff gleich. Die Krystalle sind immer wasserfrei, geruchlos, geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmelzen bei 192° und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Schwärzung und Ausgabe ammoniakalischer Dämpfe.

Der Aethylenharnstoff ist sehr indifferent, er verbindet sich weder mit Säuren, wird aber dadurch nicht zersetzt, noch mit Basen, welche ihn ebenfalls nicht verändern, wenn es nicht die schmelzenden Alkalien sind. Die einzigen gut charakterisirten Verbindungen, welche er liefert, sind die mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Die Platinverbindung, $C_8H_{10}N_4O_4HCl + PtCl_2$, scheidet sich bei Zusatz von Platinchlorid zu einer heissen concentrirten Lösung des Aethylenharnstoffs in dunkelorangegelben Krystallen aus, die in kaltem Wasser ziemlich, in kochendem sehr leicht, in Alkohol schwer sich lösen.

Die *Goldverbindung* bildet gelbe glänzende Schuppen, $C_8H_{10}N_4O_4HCl + AuCl_3$, die in kochendem Wasser sich nicht zersetzen.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt der Aethylenharnstoff einen weissen käsigen Niederschlag, der später krystallinisch wird; aber der Verf. hat ihn nicht näher untersucht.

Wird der Aethylenharnstoff mit schmelzendem Kalihydrat erhitzt, so bilden sich kohlensaures Kali, Ammoniak und Aethylendiamin, und diese Zersetzung charakterisirt die Verbindung als dem Harnstoff analog. Das Aethylendiamin wurde durch die salzsaure Goldchloridverbindung in den Destillationsproducten nachgewiesen. Die Zersetzung ist also diese:

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_2\\(C_4H_4)\\H_6\end{matrix}\right\}N_4 + 4\dot{K}\dot{H} = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\H_4\end{matrix}\right\}N_2, 2.NH_3 \text{ und } 4.\dot{K}\ddot{C}.$$

Eine ganz ähnliche Zersetzung bewirkt langes Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Salpetrige Säure zersetzt den Aethylenharnstoff unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas. Dabei entsteht eine in Aether lösliche Säure, die ein leichtlösliches durch Alkohol fällbares Kalksalz giebt, wahrscheinlich Glykolsäure.

In dem Aethylenharnstoff lassen sich von dem darin befindlichen Wasserstoff noch einige Atome durch andere Radicale ersetzen, und der Verf. hat z. B. Aethyl in die Verbindung eingeführt. Man erhält je nach der Darstellungsweise zwei Verbindungen eines äthylirten Harnstoffs, die auffallender Weise nur isomer, nicht identisch sind. Der Verf. hat sie durch die Namen und vorgesetzte Buchstaben α und β unterschieden, und nennt den einen α-Aethylendiäthyldiaminharnstoff und den anderen β-Diäthyläthylenharnstoff. Ihre Zusammensetzung ist:

$$C_{16}H_{18}N_4O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)_2\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_4)\\H_4\end{matrix}\right\}N_4.$$

Die α-Verbindung entsteht, wenn Bromwasserstoff-Aethylendiäthyldiamin, $((C_4H_4)(C_4H_5)_2H_2N_2, (HBr)_2)$, in wässriger Lösung mit cyansaurem Silberoxyd in Wechselwirkung tritt. Das Filtrat vom Bromsilber giebt abgedampft kleine farblose Prismen des genannten äthylirten Harnstoffs. Dieselben sind geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, in Aether nicht, sie schmelzen bei 124⁰ und zersetzen sich dabei schon. Durch Wasser werden sie nicht verändert, aber beim Kochen ihrer Auflösungen mit Säuren, sie zerlegen sich dabei in die betreffenden Salze des Aethylendiäthylamins und des Ammoniaks. — Mit Platinchlorid giebt die wässrige Lösung des äthylirten Harnstoffs orangegelbe Krystallkörner, $C_{16}H_{18}N_4O_4HClPtCl_2$, die sich aus Wasser nicht ohne Zer-

setzung umkrystallisiren lassen und in Weingeist schwer lösen.

Die β-Verbindung entsteht durch Eintröpfeln von cyansaurem Aethyl in Aethylendiamin unter Zischen. Die erstarrte Masse feiner verfilzter Krystalle liefert den Körper beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist rein. Die Krystallnadeln lösen sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in wässrigem, fast nicht in absolutem Weingeist. Sie sind geruchlos und geschmacklos, schmelzen ohne Zersetzung bei 201°, erstarren bei 185° und sind so indifferenter Natur, dass sie sich zu keiner einzigen Verbindung herleihen.

Abgerechnet die Differenzen in den bisher beschriebenen Eigenschaften, unterscheiden sich die beiden äthylirten Harnstoffe noch besonders durch ihr Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat. Die α-Verbindung zerfällt hierbei in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiäthyldiamin, die β-Verbindung in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylendiamin nach folgendem Schema:

$$\alpha - C_{16}H_{18}N_4O_4 + 4\dot{K}\dot{H} = 4\dot{K}\ddot{C} + 2.NH_3 + \left.\begin{matrix}(C_4H_4) \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

$$\beta - C_{16}H_{18}N_4O_4 + 4\dot{K}\dot{H} = 4\dot{K}\ddot{C} + 2.\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\}N\right) + \left.\begin{matrix}(C_4H_4) \\ H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

Diese Verschiedenheit zweier isomerer Verbindungen veranlasste den Verf. zur genaueren Prüfung schon bekannter von ähnlichem Verhalten, und so fand er, dass der aus cyansaurem Aethyl und Aethylamin dargestellte Diäthylharnstoff sich durchaus von dem aus Cyansäure und Diäthylamin dargestellten unterscheide; ersterer zerfällt durch Alkalien in Kohlensäure und Aethylamin, letzterer in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin.

XXXIV.
Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren.

Von

Heintz.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Januar 1862.)

Die stickstoffhaltigen organischen Säuren, in denen der Stickstoff sich nicht in Form eines Sauerstoff enthaltenden Radicals befindet, hat man bis jetzt ziemlich allgemein dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend zrsammengesetzt angesehen. Die Ansicht, dass dem Ammoniaktypus angehörige Substanzen auch Säuren sein können, hat dagegen noch wenig Glauben gefunden. Dass dieselbe dennoch gerechtfertigt ist, diess zu beweisen ist die Aufgabe, welche sich der Verf. gestellt hat.

Schon bei einer früheren Gelegenheit hat der Verf.*) die Meinung zu begründen versucht, dass das Glykokoll und natürlich auch seine Homologen, das Alanin, Leucin etc., obgleich sie Verbindungen mit Basen bilden können, dem Ammoniaktypus anzureihende Körper sind. Diese Substanzen können, wenn man nur ihre Verbindungen mit Basen in Betracht zieht, zwar auch als Ammoniumoxydhydrate, der Formel $\left.\begin{matrix}N[(C_nH_{2n-2}O), H, H]\\ H\end{matrix}\right\}O$ gemäss, betrachtet werden. Allein sie verbinden sich auch mit Säuren, und wenn diess geschieht, so tritt der Wasserstoff der Wasserstoffsäuren, das Wasser der Hydrate der Sauerstoffsäuren in die Verbindung mit ein, eine Verbindungsweise, welche den Ammoniumoxydhydraten durchaus nicht, wohl aber den Ammoniaken eigen ist. Desshalb schloss der Verf., dass das Glykokoll und seine Homologen Ammoniake seien, in welchen ein Atom Wasserstoff durch ein typisches Radical

*) Pogg. Ann. CIX, 319.

vertreten ist, welches selbst noch ein Atom durch Metall vertretbaren Wasserstoffs enthält. Er gab dem Glykokoll z. B. die typische Formel $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right.$. Der extraradicale Wasserstoff in dem typischen Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ ist positiv, er kann leicht durch Metall vertreten werden, und dadurch entstehen eben die Metallverbindungen des Glykokolls. Sobald es sich aber mit Säuren vereinigt, wird zuerst ein Ammonium gebildet, welches sich mit den Haloïden zu Haloïd-, mit den Säureradicalen und Sauerstoff zu Sauerstoffsalzen verbindet. In diesem Falle verhält es sich wie ein Ammoniak. Diese Fähigkeit des Glykokolls sich sowohl mit Säuren, als mit Basen zu verbinden, erklärt auch die Erscheinung, dass es selbst mit Salzen Verbindungen eingehen kann. Das Metall des Salzes tritt an die Stelle des extraradicalen Wasserstoffs des darin enthaltenen typischen Radicals, welcher Wasserstoff das ammoniakartige Glykokoll in ein Ammonium verwandelt, das mit dem Haloide des Haloid-, mit dem Sauerstoff und dem Säureradical des Sauerstoffsalzes Verbindungen eingehen kann.

Obgleich die entwickelte Ansicht von der Natur des Glykokolls die chemischen Eigenschaften desselben aufs Einfachste erklärt, so mag sie doch den meisten Chemikern noch etwas gewagt erscheinen. Neuerdings sind aber durch den Verf. Thatsachen ermittelt, welche dieselbe in einer Weise feststellen, dass an der Existenz dem Ammoniaktypus zuzuzählender Säuren nicht mehr gezweifelt werden kann. Er hat nämlich zwei entschieden saure Körper dargestellt, die sich in ihrer Zusammensetzung zu dem Glykokoll so verhalten, wie das Diäthylamin und Triäthylamin zu dem Aethylamin. Diese Körper sind nämlich Ammoniake, in denen zwei oder drei Atome Wasserstoff durch zwei oder drei Atome desjenigen typischen Radicals ersetzt sind, welches in dem Glykokoll an Stelle eines Atoms Wasserstoff des Ammoniaktypus getreten ist.

Die empirischen Formeln dieser Körper sind $C_4H_7NO_4$ und $C_6H_9NO_6$, und die rationellen $N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{cases}$ und

$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{cases}$. Tritt das Glykokoll als Säure auf, so ist es einbasisch, weil es nur ein Atom des typischen Radicals $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ enthält. In diesen neuen Körpern finden sich dagegen zwei und drei Atome desselben. Sie sind daher zwei- und dreibasisch, wie aus den mit ihnen angestellten Versuchen auch geschlossen werden kann.

Der Verf. nennt diese Körper *Di-* und *Triglykolamidsäure*, wonach das Glykokoll als *Glykolamidsäure* bezeichnet werden könnte. Bei der Wahl dieser Namen hat sich derselbe dadurch leiten lassen, dass die neuen Säuren nicht mit den Aminsäuren verwechselt werden dürfen, welche dem Ammoniumoxydhydrattypus angehören. Er wählt den Namen Amidsäure, weil gerade die nicht basischen Ammoniake, wie z. B. das Acetamid, Butyramid etc. allgemein als Amide bezeichnet werden. Von diesen unterscheiden sich aber die neuen Körper durch ihre stark sauren Eigenschaften, daher die Bezeichnung Amid*säure*.

Aus der Existenz dieser Körper geht recht klar hervor, dass wirklich der Atomcomplex $C_2H_3O_2$, welcher mit Chlor verbunden die Monochloressigsäure, an die Stelle eines Atoms Wasserstoff in den Wassertypus tretend, die Glykolsäure bildet, ein einatomiges zusammengesetztes Radical ist, in welchem freilich noch ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten ist. Allein es existiren zwei verschiedene durch die Formel $C_2H_3O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ ausdrückbare Radicale. Bei dem einen ist der noch vertretbare Wasserstoff positiv, bei dem anderen negativ, d. h.

in dem ersteren kann er vorzugsweise durch Metalle, in dem letzteren durch negative Radicale ersetzt werden. Letzteres typische Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\ -H\end{matrix}\right\}O$ nennt der Verf. *Glykolyl*, ersteres $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\ +H\end{matrix}\right\}O$ *Aciglykolyl*, während er das zweiatomige Radical C_2H_2O, welches in diesen typischen Radicalen enthalten ist, mit dem Namen *Oxäthylen* bezeichnet, weil es aus dem Aethylen durch Eintritt eines Moleküls Sauerstoff an Stelle der äquivalenten Menge Wasserstoff entstanden gedacht werden kann. Das Aciglykolyl findet sich in den drei Glykolamidsäuren, wogegen das Glykolyl in dem aus dem Glykolsäureäther durch Ammoniak entstehenden Glykolamid enthalten ist. Denn dieses giebt nicht Verbindungen mit Basen, jene dagegen gehen solche leicht ein, und zwar nehmen sie so viel Atome Basis auf, als sie Atome Aciglykolyl enthalten. In einem ähnlichen Verhältniss stehen das Alanin und Lactamid zu einander. Jenes könnte auch Acilactylamid oder Lactamidsäure genannt werden.

Als eine Folgerung aus den Resultaten dieser Untersuchung ergiebt sich auch eine einfache Deutung der Natur einer schon längst bekannten Säure, die man bisher meist für eine Aminsäure gehalten hat, der Hippursäure. Auch sie ist ein Ammoniak, worin ein Atom Wasserstoff durch Aciglykolyl, ein zweites durch Benzoyl vertreten ist. Die Formel derselben ist also $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\ +H\end{matrix}\right\}O\\ C_7H_5O\\ H\end{matrix}\right.$ und sie könnte Benzaciglykolamid oder Benzglykolamidsäure genannt werden. Die chemischen Eigenschaften der Hippursäure lassen sich auf diese Formel leicht zurückführen. Die im Vergleich zum Glykokoll stärker sauren Eigenschaften derselben erklären sich durch die Elektronegativität des Benzoyls, welches ein Atom des positiven extraradicalen Wasserstoffs vertritt. Wie durch Eintritt eines oder zweier Atome Aciglykolyl an Stelle einer gleichen Anzahl typischer Wasserstoffatome nicht nur aus einer einbasischen Säure, dem

Glykokoll, eine zwei- und dreibasische, sondern auch aus einer sehr schwachen, eben dem Glykokoll, bei weitem stärkere Säuren werden, so bildet sich auch dadurch, dass ein Atom typischen Wasserstoffs jenes Körpers durch Benzoyl ersetzt wird, eine stärkere Säure.

Eine der Hippursäure ganz analoge Zusammensetzung besitzt natürlich die Glykocholsäure. Sie kann durch die

Formel $N\begin{cases} \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O \\ C_{24}H_{39}O_4 \\ H \end{cases}$ ausgedrückt werden.

Die beiden Körper, aus deren Constitution die in dem Bisherigen enthaltenen Folgerungen gezogen werden können, entstehen, wenn Monochloressigsäure anhaltend mit wässrigem Ammoniak gekockt wird, welches man stets wieder ersetzt, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Ausserdem wird hierbei auch etwas Glykolsäure erzeugt und einige Anzeichen sprechen dafür, dass gleichzeitig sich auch etwas Glykokoll bildet. Folgende Gleichungen stellen die Bildungsweise dieser Körper dar:

I. $C_2H_3ClO_2 + NH_3 + H_2O = C_2H_4O_3 + (NH_4)Cl.$
II. $C_2H_3ClO_2 + 2NH_3 = C_2H_5NO_2 + (NH_4)Cl.$
III. $2(C_2H_3ClO_2) + 3NH_3 = C_4H_7NO_4 + 2(NH_4)Cl.$
IV. $3(C_2H_3ClO_2) + 4NH_3 = C_6H_9NO_6 + 3(NH_4)Cl.$

Zur Scheidung dieser Körper verfährt man auf folgende Weise: Man kocht die Lösung, aus der man den Salmiak möglichst hat herauskrystallisiren lassen, so lange mit immer neuen Mengen Kalkhydrat, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und auch durch neuen Zusatz von Kalkhydrat nicht wieder zum Vorschein kommt. Nach Entfernung des überschüssigen Kalk durch Kohlensäure wird abgedampft und der Rückstand durch absoluten Alkohol von Chlorcalcium befreit. Das darin nicht lösliche wird mit wenig Wasser gekocht. In kochendem Wasser ist nur der triglykolamidsaure Kalk schwer löslich. Wird der ungelöst bleibende Rückstand durch Oxalsäure gerade zersetzt, so scheidet die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte kochende Lösung beim Erkalten kleine glänzende prismatische Krystalle

von Triglykolamidsäure aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Aus der von dem in kochendem Wasser schwer löslichen Kalksalz getrennten Flüssigkeit lässt man in der Kälte den glykolsauren Kalk möglichst herauskrystallisiren. Die möglichst vollständige Abscheidung desselben befördert man durch Abdampfen. Dann wird aus der davon geschiedenen Mutterlauge durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak der Kalk gefällt, das Ammoniak durch Barythydrat ausgetrieben, der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure gefällt und die von dem Niederschlage, der noch etwas triglykolsauren Baryt enthalten kann, abfiltrirte Flüssigkeit durch Kupfervitriol möglichst genau gefällt. Die ausserordentlich tiefblaue filtrirte Lösung setzt beim Abdampfen, namentlich auf Zusatz von wenig Alkohol ein schön blaues Krystallmehl ab, das aus Wasser leicht umkrystallisirt und dadurch gereinigt werden kann. Daraus lässt sich dann leicht die Diglykolamidsäure durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Sie bildet schöne grosse Krystalle, die schwerer löslich sind als Glykokoll, leichter aber als Triglykolamidsäure.

Von diesen beiden neuen Säuren hat der Verf. bis jetzt nur wenige Verbindungen untersucht. Er behält sich vor, später auf dieselben specieller einzugehen. Vorläufig war es ihm nur darum zu thun, die Zusammensetzung und die Basicität derselben festzustellen.

Die Krystalle der *Triglykolamidsäure* sind farblose, wasserklare Prismen, die kein Krystallwasser enthalten, in der Hitze stark verknistern, weiter erhitzt schmelzen, sich bräunen und schwärzen unter Entwickelnng des Geruchs, den stickstoffhaltige Körper in der Hitze auszustossen pflegen. Schliesslich verbrennen sie ohne Rückstand. Die Lösung in wässrigem Ammoniak giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Von dieser Säure hat der Verf. das zweibasische Barytsalz durch Fällung einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes, welches beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in Form einer strahlig krystallinischen, sauer reagirenden, leicht löslichen Masse zurückbleibt,

mittelst essigsaurer Baryterde dargestellt. Es bildet rhombische Prismen mit Winkeln von 73° 30′ und 106° 30′. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $\mathrm{C_6H_7Ba_2NO_6}$

oder durch $\mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_2O}\\\mathrm{Ba}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_2O}\\\mathrm{Ba}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_2O}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right.$ ausdrückbar. Die Krystalle enthalten aber noch 7,5 — 7,6 p.C. Wasser; ihre empirische Formel ist daher $2(\mathrm{C_6H_7Ba_2NO_6}) + 3\mathrm{H_2O}$.

In einem ebenfalls aus dem sauren Ammoniaksalz mittelst salpetersauren Silberoxyds erhaltenen Silbersalz fand der Verf. 60,25 p.C. Silber. Ein Salz von der Formel $\mathrm{C_6H_6Ag_3NO_6}$ enthält 63,28 p.C. Silber, während das zweibasische, dem erwähnten Barytsalze entsprechende nur 53,33 p.C. Silber enthalten würde. Dass bei diesem Versuche nicht das reine dreibasische Salz entstand, erklärt sich daraus, dass ein sauer reagirendes Ammoniaksalz zur Gewinnung des Silbersalzes gedient hatte. Daraus aber, dass in einer stark sauren Flüssigkeit eine so silberreiche Verbindung erhalten wurde, folgt, dass die Triglykolamidsäure basischere Salze zu bilden im Stande ist, als das erwähnte Barytsalz. Kaum möchte es noch zweifelhaft sein, dass sie dreibasisch ist. Der Verf. behält sich vor, diess vollkommen festzustellen, sobald ihm mehr von diesem Körper zu Gebote stehen wird.

Die *Diglykolamidsäure* bildet grössere, deutlich ausgebildete wasserklare Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten, in der Wärme schmelzen, unter Blasenwerfen sich mit Entwickelung des Geruchs durch Hitze sich zersetzender stickstoffhaltiger Körper bräunen und endlich vollkommen verbrennen.

Das Kupfersalz dieser Säure, welches durch seine Schwerlöslichkeit und Krystallisirbarkeit geeignet ist, die Säure selbst rein darzustellen, ist tief blau gefärbt, enthält Krystallwasser und ist der empirischen Formel $\mathrm{C_4H_5Cu_2NO_4} + 2\mathrm{H_2O}$ oder der rationellen

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_2O}\\ \mathrm{Cu}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_2O}\\ \mathrm{Cu}\end{array}\right\}\mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right. + 2\left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}$$

gemäss zusammengesetzt. Das Krystallwasser wird bei 100—110° C. und selbst bei 140—150° C. nur langsam, aber schliesslich doch vollständig ausgetrieben. Dabei schmilzt die Verbindung nicht und behält ihre blaue Farbe.

Die beiden Körper, welche diese Arbeit des Verf. kennen lehrt, und deren eigenthümliche Constitution ihnen ein hohes Interesse sichert, sind zweifellos nicht die einzigen ihrer Art. Vielmehr ist vorauszusehen, dass die Monochlorpropionsäure, die Monochlorbuttersäure, überhaupt die ganze Reihe der monochlorirten Säuren der Ameisensäurereihe bei ihrer Umsetzung durch wässriges Ammoniak analoge Verbindungen liefern werden. Aber nicht bloss diese Säurereihe, sondern auch die der Benzoësäure liefert monochlorirte Säuren, bei denen eine analoge Zersetzungsweise zu erwarten ist. Genug, von allen einbasischen Säuren ist vorauszusehen, dass monochlorirte Derivate derselben und aus diesen durch Ammoniak der Di- und Triglykolamidsäure analoge Verbindungen werden dargestellt werden.

So ist durch diese Untersuchung wahrscheinlicher Weise der Weg zur Entdeckung ganzer Reihen neuer interessanter Körper eröffnet.

XXXV.

Chlor und Schwefel im natürlichen und verarbeiteten Kautschuk.

Wenn man zur Bestimmung des Chlors und des Schwefels im Kautschuk denselben durch Schmelzen mit Salpeter verbrennt, so erhält man natürlich die ganze darin vorhandene Menge dieser Körper, ohne unterscheiden zu können wie viel ursprünglich im Kautschuk vorhanden und wie

viel etwa durch Vulcanisation mit Chlorschwefel von beiden Elementen hinzugekommen ist.

Es ist nun neuerlich ein Verfahren angegeben worden, durch welches es möglich sein sollte, den in Form mineralischer Verbindungen verhandenen Schwefel und das Chlor (etwa von Chlorschwefel herrührend) neben den zu den Elementarbestandtheilen des natürlichen Kautschuks gehörigen Chlor und Schwefel zu bestimmen.

Man soll nämlich den Kautschuk unter 350° destilliren, die flüchtigen Producte durch eine rothglühende Röhre leiten und im verschlagenen Wasser entstandene Salzsäure aufsuchen.

S. Cloëz und A. Girard (*Compt. rend. t. L, p.* 874) haben aber gefunden, dass die erstere Methode, besonders wenn man stets vergleichende quantitative Versuche anstellt, immer noch besser ist als die zweite. Die verschiedenen Proben von natürlichem Kautschuk, welche die Verf. untersuchten, enthalten nämlich alle Schwefel und Chlor in Form mineralischer Verbindungen, wovon ein Theil in der Asche zurückbleibt; sie entwickeln aber auch gegen 250° Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, die man reichlich in den Destillationsproducten nachweisen kann.

Der Schwefel mag wohl von den stickstoffhaltigen Substanzen herrühren, von denen Payen im natürlichen Kautschuk drei verschiedene Arten nachgewiesen hat; das Chlor aber von Chlorüren, denn man findet in der Asche Magnesia (von zersetztem Chlormagnesium).

Nach diesen Beobachtungen konnte a priori angenommen werden, dass der Kautschuk bei der Destillation Chlor und Schwefel geben müsse, und die Verf. fanden diess auch bestätigt bei verschiedenen natürlichen Kautschuksorten, sowie bei verarbeitetem Kautschuk unbekannten Ursprungs. Es genügt, folgende Methoden anzuwenden:

1) Den Kautschuk in einer verstöpselten Röhre zu erhitzen, in welcher ein Stückchen mit Bleilösung getränktes Papier befestigt ist, um sehr bald eine Schwärzung desselben beobachten zu können.

2) Die Proben einzuäschern; die Asche bestand aus Schwefelsäure, sehr wenig Chlor, Spuren von Kalk und aus Magnesia.

3) Die natürliche oder gewaschene Kautschukprobe im Oelbad auf 250° zu erhitzen, die Dämpfe mittelst eines Luftstroms durch eine rothglühende Röhre und dann durch Wasser zu leiten, um schon nach zwei Stunden im Wasser nachweisbare Mengen von Salzsäure zu erhalten.

Um daher mit Sicherheit entscheiden zu können, ob ein Kautschuk, der bei der Destillation Schwefel und Chlor giebt, mit Chlorschwefel vulcanisirt worden ist, muss man sich immer überzeugen, ob er alle Eigenschaften des vulcanisirten Kautschuk zeigt und die gefundenen Mengen von Chlor und Schwefel mit denen im natürlichen Kautschuk enthaltenen vergleichen.

XXXVI.

Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks auf Schwefel und Anwendung eines Gemisches dieser Körper zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Bei der Analyse vieler Kautschuksorten fand Gaultier de Claubry (*Compt. rend. t. L, p.* 876) Chlorcalcium, und er vermuthete, dass beim Vulcanisiren Chlorkalk angewendet worden sei.

Die folgende Thatsache beweist, dass derselbe wirklich zum Vulcanisiren angewendet werden kann.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur und durch einfaches Zusammenschütteln Schwefelblumen mit trocknem unterchlorigsauren Kalk mischt, so entwickelt sich nach kaum geschehener Berührung ein sehr starker Geruch nach Chlorschwefel; zerreibt man das Gemisch unter stärkerem Drücken, so erhitzt sich die Temperatur, der Schwefel ballt

sich zusammen, das Ganze wird fest und entwickelt reichliche Dämpfe.

Hat man einen grossen Ueberschuss von Schwefel mit dem Chlorkalk ohne Drücken gemischt und setzt dieses Product zu Kautschukteig mit oder ohne Zusatz von Kreide, Zinkweiss etc., so kann man diese bei gewöhnlicher Temperatur oder in geringer Wärme vulcanisiren und erhält sogar bei ziemlich dicken Gegenständen ein gleichmässiges Product.

Wendet man dagegen überschüssigen Chlorkalk an, und schüttelt einfach zusammen, so steigt die Temperatur des Gemisches so stark, dass verstöpselte Flaschen sogar bisweilen gesprengt werden können.

XXXVII.
Wirkung des Chlors auf Aether.

Die Zusammensetzung, sowie alle Eigenschaften des vor längerer Zeit von Ad. Lieben erhaltenen Aethylidenoxychlorürs, $\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2$, das bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyd (s. d. Journ. LXXIII, 465) entsteht und als Aether angesehen werden muss, in welchem 2 Aeq. H durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind, veranlassten Lieben (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 647) in Würtz's Laboratorio Versuche anzustellen, ob ein Einfachchloräther von dieser Zusammensetzung nicht direct durch Wirkung des Chlors auf Aether erhalten werden könne, welcher identisch mit Aethylidenoxychlorür wäre.

Der Verf. liess einen Strom trocknen Chlors auf gut erkalteten und wasserfreien Aether so lange einwirken, bis das Gas bei 20—30° keine Wirkung mehr zeigte; destillirte die Flüssigkeit, wobei nur eine geringe Zersetzung stattfindet, und sammelte das zwischen 140 und 147° Uebergehende. Diess gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	33,58	33,57
Wasserstoff	5,86	5,59
Chlor	49,36	49,65

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2$, es ist diess Aether, in welchem 2 Aeq. H durch 2 Aeq. Cl ersetzt sind, und man muss das Product *Einfachchloräther* nennen, wenn man für den Aether die Formel C_4H_5O annimmt.

Die theilweise Zersetzung, welche der Aether durch Wärme erleidet, gestattet nicht, seine Dampfdichte zu bestimmen. Der Einfachchloräther ist eine farblose, klare, scharf riechende Flüssigkeit, die mit leuchtender grüngesäumter Flamme brennt, neutral ist, auf Lakmuspapier gebracht aber in Berührung mit der Luft dieses sehr rasch röthet. Das spec. Gew. ist 1,174 bei 23° C. Die Verbindung ist isomer mit dem Chlorätheral d'Arcet's (durch Chlor aus rohem ölbildenden Gas entstehend) und mit Aethylidenoxychlorür. Es unterscheidet sich von letzterem, zu dem es übrigens sehr nahe steht, durch das spec. Gew. und den höheren Siedepunkt. Der Einfachchloräther scheint das einzige Product zu sein, welches unter den gegebenen Umständen durch Einwirkung von Chlor auf Aether entsteht, wenn nicht etwa sich gleichzeitig sehr geringe Mengen von Malaguti's chlorirtem Aether, $C_4H_3Cl_2O$, bilden. Alles unter 140° Uebergehende ist ein Gemisch von Einfachchloräther und Aether.

Es war natürlich anzunehmen, dass die neue Verbindung sich mit Wasser zersetzt und Aldehyd giebt, der Versuch zeigte jedoch, dass Wasser, welches schon bei gewöhnlicher, noch mehr aber bei wenig erhöhter Temperatur energisch zersetzend wirkt, eine Substanz daraus bildet, welche verschieden von Aldehyd ist, obwohl sie Silberoxyd reducirt. Die Zersetzung ist jedoch nicht vollständig, wesshalb das neue Product nicht isolirt werden konnte. Kalilösung wirkt sehr energisch, sowohl auf die Verbindung als auf das daraus durch Wasser entstehende Product, die Verbindung schwärzt sich, es scheiden sich Krystalle von Chlorkalium und ein wenig Harz ab, und man erhält beim Destilliren Alkohol, während im Rückstand Essigsäure enthalten ist; Kalilösung giebt aber andere Zersetzungsproducte als Wasser.

Wasser giebt einen wahrscheinlich mit Aldehyd isomeren Körper, der sich unter dem Einfluss von Kali in Alkohol und Essigsäure spaltet, nach einer ähnlichen Reaction wie die ist, nach der Benzoylwasserstoff durch alkoholische Kalilösung in Toluolalkohol und Benzoësäure zerfällt. Man kann diese Beziehungen durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$C_8H_8Cl_2O_2 + 2HO = C_8H_8O_4 + 2HCl.$$

$$C_8H_8O_4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2.$$

XXXVIII.

Notizen.

1) Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.

Die bekanntlich sehr schwierige Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, welche hauptsächlich durch die schwierige Zerkleinerung des Untersuchungsmaterials veranlasst wird, hat W. Weyl (Pogg. Ann. CXIV, 507) dadurch zu umgehen versucht, dass er das Eisen als positive Elektrode eines schwachen galvanischen Stroms anwendete, mittelst dessen Salzsäure elektrolysirt wurde. Dadurch wurde das Eisen in Verbindung mit Chlor übergeführt und der Wasserstoff ging keine Verbindung mit ihm ein, vorausgesetzt, dass der Strom hinreichend schwach ist (1 Bunsen'sches Element). Anderenfalls wird das Eisen bald passiv und dann ist der Versuch verloren. Der Verf. liess das Eisen, von den Platinspitzen einer Pincette gehalten, in die Salzsäure hineinragen, so dass die Pincettenspitze nie mit eintauchte, und bestimmte durch Differenz des Gewichts das aufgelöste Material.

Zu den mitgetheilten Versuchen wählte der Verf. Spiegeleisen von Siegen und vom Mägdesprung und bestimmte auch durch Oxydation anderer Mengen den Kohlenstoff auf

gewöhnliche Weise. Darnach wurde gefunden in p.C. Kohlenstoff:

	a.	b.		c.	
Spiegeleisen aus Siegen (A)	4,17	4,20	4,00	4,00	4,05
„ „ „ (B)	—	4,17	—	4,21	—
„ vom Mägdesprung	—	—	—	3,90	3,84

a. durch die Verbrennung auf Platinblech im Sauerstoffstrom,

b. durch die Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom,

c. durch elektrolytische Weise.

Bei der Elektrolyse scheidet sich die Kohle oft als Pseudomorphose, manchmal mit glänzenden Flächen aus; aber sie ist nie rein, sondern enthält stets Eisen. Sie wurde desshalb in jeder einzelnen Probe auf einem Asbestfilter gesammelt, in einem Luftstrom getrocknet und dann mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, um als Kohlensäure gewogen zu werden.

Das Spiegeleisen vom Mägdesprung war früher von Rammelsberg und Bromeis analysirt worden, und zwar hatte letzterer darin 3,82 p.C. Kohlenstoff gefunden. Rammelsberg fand durch Lösen desselben in Kupferchlorid 3,78 p.C., und auf dem Wege der Verbrennung 3,82 p.C.

Diese Resultate rücksichtlich der Art, wie sich elektrolytisch das Spiegeleisen zersetzt, stehen nicht im Einklang mit der bisherigen Ansicht, dass aller Kohlenstoff des Eisens chemisch mit sämmtlichem Eisen gebunden sei zu einer einzigen Verbindung, der man die Formel Fe_4C zu ertheilen pflegt.

---

2) Ueber die basisch-kohlensauren Salze des Kupferoxyds.

Die Niederschläge, welche unter gewissen Umständen beim Behandeln von Kupfersalzen mit kohlensaurem Natron entstehen, hat F. Field untersucht (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIV*, 70).

Der grüne Niederschlag, der sich erst nach einigem *Kochen in* einer Lösung von anderthalb-kohlensaurem Na-

tron bei Zusatz von wenig Kupfervitriol bildet, ist bekanntlich wie Malachit zusammengesetzt. Die überstehende Flüssigkeit ist blau und lässt sich noch verschiedene Male auf gleiche Art zur Ausscheidung von Malachit bei Zusatz von Kupfervitriol benutzen, ehe sie einen schwarzen Niederschlag giebt.

Der schwarze Niederschlag, welcher beim Kochen entsteht und längere Zeit mit der stark alkalischen Flüssigkeit gekocht ist, besteht im Wasserbad getrocknet aus $\dot{C}u_6\ddot{C}$ und verliert seine 8,4 p.C. Kohlensäure in reinem kochenden Wasser sehr schnell, indem er in Kupferoxyd übergeht, in Sodalösung erst nach langem Kochen.

Wird in eine concentrirte Lösung von einfach-kohlensaurem Natron allmählich Kupfervitriollösung eingetragen, und die über dem geringen blauen Niederschlag stehende blaue Flüssigkeit erhitzt, so schwärzt sie sich augenblicklich, und der dabei entstehende Niederschlag hat ebenfalls die Zusammensetzung $\dot{C}u_6\ddot{C}$, und verhält sich ebenso wie der obige.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn in einer etwa 50° C. warmen Sodalösung gepulverter Malachit oder das künstliche wie der Malachit zusammengesetzte Präparat kurze Zeit digerirt werden. Beim Kochen geht die Umwandlung schnell von statten.

Kupferoxydsalz reducirt sich sehr leicht, wenn man es zu einem Gemisch von 1½ fach-kohlensaurem und schwefligsaurem Natron hinzusetzt und einige Zeit kocht. Es entsteht kein Niederschlag, die farblose mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit giebt bei Zusatz von Kali den orangegelben Niederschlag des Kupferoxyduls.

3) Ueber das neutrale schwefelsaure Chinin.

Die Formel für dieses Salz ist nach den jetzt allgemein angenommenen Resultaten Regnault's

$$=(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2S_2H_2O_8+14\dot{H}.$$

Nach neueren *Versuchen* von J. Jobst und O. Hesse

Natrium (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 361) enthält aber das Salz 1 Atom Wasser mehr, und aus dem Umstand, dass das Salz ein wenig zum Verwittern neigt, scheint der geringere Wassergehalt früherer Untersuchungen erklärlich.

Die Verf. analysirten an der Luft bei 8—15° getrocknetes Salz, und solches, welches über einer mit 3,5 Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure gestanden hatte. Schwefelsäure mit 2 Vol. Wasser trocknet schon so, dass das Salz verwittert.

Das Mittel aus 16 Wasserbestimmungen bei 110—120° ergab sich zu 15,37 p.C., die Rechnung für die Formel $(C_{40}H_{24}N_2O_4)S_2H_2O_8 + 15\dot{H}$ verlangt 15,32 p.C. $\dot{H}$ und 9,08 $\bar{\bar{S}}$, die Analyse ergab 9,11 $\bar{\bar{S}}$.

Ueber concentrirter Schwefelsäure getrocknet verliert das wasserhaltige Salz 11 At. Wasser und geht in die constanteste Verbindung $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2S_2H_2O_8 + 4\dot{H}$ über, welche sich auch stets bildet, wenn das bei 120° entwässerte Salz an feuchter Luft liegt, und wenn das wasserhaltige Salz aus dem 40fachen Gewicht Alkohols von 0,852 spec. Gew. umkrystallisirt wird.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Chinins haben die Verf. ebenfalls bestimmt: 1) indem sie eine heisse Lösung desselben bei 6° krystallisiren liessen, umschüttelten und das Filtrat mit Barytsalz ausfällten, 2) indem sie die Krystalle längere Zeit mit Wasser von 9,5° C. schüttelten und die Lösung verdampften. Nach Versuch 1) bedarf 1 Th. Salz 793 Th. Wasser von 6°, nach Versuch 2) 788 Th. von 9,5° zu seiner Lösung. (Baup giebt an 740 Th. Wasser von 13° und Guibourt und Bussy 265 Theile kalten Wassers.)

In Alkohol löst sich das Chininsulfat viel schwieriger, die Verf. schätzen, dass 1 Th. Salz 100—115 Th. Alkohol von 0,852 spec. Gew. bedarf.

4) Ueber das Pyrrholroth.

Unter den Fäulnissproducten der Hefe beschrieb O. Hesse einen durch Salzsäure fällbaren rothen Körper (d. Journ. LXX, 44), den er nachmals genauer untersucht hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 368). Derselbe ist nichts anderes als Pyrrholroth. Die Substanz war, im Vacuo getrocknet, glänzend schwarz, zerrieben kaffeebraun, löste sich wenig in Wasser, Aether, Säuren und Ammoniak, leicht dagegen in Alkohol. Die bei 110° getrocknete Masse bestand in 100 Th. aus:

C	66,6
H	7,1
N	8,8

Zahlen, welche weder mit Anderson's noch mit Schwanert's Analysen übereinstimmen.

---

5) Verhalten des Braunsteins zum Natronsalpeter.

Wenn Braunstein mit Natronsalpeter ohne Luftzutritt geglüht wird, so entsteht nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 375) keine Spur mangansaures Natron, im Gegentheil erhält man ein reines Natronhydrat. Augenscheinlich ist die Temperatur, bei welcher das salpetersaure Natron sich zersetzt, niedriger als die, bei welcher sich die Mangansäure bildet.

---

6) Ueber den Mentha-Campher.

Der gewöhnliche Campher ist bekanntlich das Aldehyd des Borneols, Oppenheim (*Compt. rend. t. LIII, p.* 379) hat in Würtz's Laboratorio versucht, welcher der beiden Campherarten der Mentha-Campher entspricht.

Der Mentha-Campher (japanischer) bildet kleine Krystalle, bisweilen mit ziemlich viel schwefelsaurer Magnesia gemengt. Gereinigt schmilzt er bei 36° und beginnt bei 210° zu sieden, er dreht nach Links: $[\alpha] = 59,6$; ist w

löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether, Steinöl, Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. Wasser und Alkalien fällen ihn aus diesen sauren Lösungen. Erhitzt man letztere in verschlossenen Röhren bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur, so entstehen folgende Verbindungen:

Krystallisirbare und wasserfreie Essigsäure verbinden sich bei 150° mit dem Campher zu einer dicken stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die bei 222—224° siedet, nach Links dreht; die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ hat und aus der alkoholische Kalilösung Mentha-Campher regenerirt.

Buttersäure bildet einen analogen Aether $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$ bei 230—240° siedend.

Der Chlorwasserstoffäther entsteht bei 100° und zersetzt sich beim Kochen. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_{19}Cl$, d. i. dieselbe Substanz, welche Walter durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erhielt.

Natrium reagirt lebhaft auf Mentha-Campher, indem es damit eine glasige Masse bildet, die löslich in Alkohol ist und durch Wasser zersetzt wird; es löst sich fast 1 Aeq. Na in dem schmelzenden Campher.

Es ist daher dieser Körper ein einatomiger Alkohol von der Reihe des Acrylalkohols. Die Campholsäure scheint diesem Alkohol zu correspondiren.

Wegen der Analogien des Mentha-Camphers mit dem Camphol nennt ihn der Verf. *Menthol*, die beschriebenen Verbindungen aber essigsaures, buttersaures *Menthyl* und *Chlormenthyl*. Es existiren zwischen dem Menthol und Menthen dieselben Beziehungen wie zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem Aethylen.

Brom reagirt auf Menthen sehr lebhaft und giebt damit mehrere aber wenig beständige Substitutionsproducte. Durch Behandlung des Brommenthens, $C_{10}H_{17}Br$, mit Silberoxyd oder alkoholischer Kalilösung entsteht nicht Borneol, wie man vermuthen könnte, sondern ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$.

7) Neues photographisches Verfahren mit Hülfe der Lösungsmittel für Cellulose.

D. van Monckhoven beschreibt (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 645) folgendes Verfahren:

Man löst in völlig geklärter ammoniakalischer Kupferoxydlösung (durch Sättigung von concentrirtem Ammoniak mit frisch gefälltem Kupferoxyd oder nach Peligot's Methode bereitet) reine, weisse Baumwolle, 10 Grm. auf 1 Liter Flüssigkeit, verdünnt die dicke Flüssigkeit mit ein wenig Wasser, damit sich alle Baumwolle löst, und setzt dann so viel einer concentrirten titrirten Jodkaliumlösung zu, dass 1 Liter der Lösung 5—10 Grm. Jod enthält. Diese Flüssigkeit, welche sich sehr gut hält, giesst man auf die Glasplatte. Von ihrer Bereitung hängt die Schönheit der Bilder ab, sie muss dick sein und langsam über die Glasscheibe fliessen, und die trockne Schicht muss vollständig durchsichtig, nicht matt aussehen. Ist die Flüssigkeit zu schwach, so ist das Bild nur oberflächlich und die Schicht löst sich beim Begiessen mit Wasser ab.

Die ammoniakalische Lösung verbreitet sich sehr leicht auf dem Glase, und da sie nur langsam verdunstet, so kann man eine etwa leer gebliebene Stelle leicht durch Berührung mit einem Glasstab zudecken. Nach dem Abtropfen der überschüssigen Flüssigkeit legt man die Scheibe schief an die Wand und verfährt nun nach einer der beiden hier zu beschreibenden Methoden.

1) Man überlässt diese Glasscheibe während einigen Minuten dem Trocknen, wobei die Schicht opalisirend wird und die überschüssige am unteren Rand sich ansammelnde Flüssigkeit mit Seidenpapier weggenommen werden kann und taucht sie alsdann in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd, dem etwas Essigsäure und frisch gefälltes essigsaures Silber zugesetzt ist. Man exponirt nun in der Camera obscura und ruft das Bild wie nach dem gewöhnlichen Verfahren hervor.

2) Wenn man dagegen die Scheibe vollständig trocken werden lässt, so entweicht alles Ammoniak und es tritt alsdann die gewöhnliche Reaction der alkalischen Jodüre

auf Kupferoxydulsalze ein, d. h. es bildet sich Kupferjodür, Cu_2J, in der Celluloseschicht und Jod wird auf der Oberfläche frei. Ein solches Glas sieht roth aus, wenn es trocken ist und ist unbrauchbar, kann aber wieder hergestellt werden durch Eintauchen desselben in wasserfreien Ammoniakgas enthaltenden Alkohol, wobei sich Jodammonium und Aldehyd bilden:

$$2J + 2NH_3 + C_4H_8O_2 = 2NH_4J + C_4H_4O_2.$$

Schon nach einigen Secunden ist die Platte wieder brauchbar, wie man an dem Weisswerden der Schicht sieht, man schwingt die Platte nun zur Vertreibung des Ammoniaks etwas in der Luft und taucht sie noch feucht in das Silberbad, alle übrigen Operationen sind die gewöhnlichen.

Man erhält auf solche Weise, besonders nach der ersten Methode, sehr feine Bilder von einer ausserordentlichen Durchsichtigkeit, und sehr geeignet zu Ansichten, bei denen es auf die grösste Schärfe und Genauigkeit ankommt.

---

8) Wirkung des Lichts auf ein Gemisch aus Eisenchlorid und Weinsäure; Anwendung hiervon in der Photographie.

Die bekannte Wirkung des Lichts auf Eisenoxydsalze bei Gegenwart gewisser organischer Körper, wie Alkohol, Aether etc. veranlasste Poitevin (*Compt. rend. t. LII, p.* 94) zu versuchen, ob sich diese Reduction in der Photographie anwenden lasse, und er untersuchte daher das Verhalten von nicht flüchtigen reducirend wirkenden Substanzen bei Gegenwart von Eisensalzen.

Uranoxydsalze, welche selbst durch das Licht in Gegenwart von organischen Körpern (wie Papier) reducirt werden, reagiren auf die Eisenoxydsalze durch das anfangs entstehende Uranoxydulsalz; essigsaures Ammoniak, Alloxantin, Glycerin und besonders Weinsäure geben gleichfalls sehr brauchbare Resultate für die Photographie. Obgleich diese Reactionen allen Eisenoxydsalzen, ja selbst Eisenoxydul eigen sind, blieb der Verf. doch bei der Anwendung eines Gemisches aus Eisenchlorid und Weinsäure

stehen, und es ist daher im Folgenden nur von diesen beiden Körpern die Rede.

Die partielle Bildung von gerbsaurem Eisenoxyd auf dem Papier oder anderen zu photographischen Bildern geeigneten Oberflächen gründet sich auf die Reduction des Eisenchlorids zur Chlorür, das nur an den vom Lichte getroffenen Stellen entsteht.

In Folge der Anwendung von Kohlenpulver oder anderen Farben und verglasbaren Körpern machte der Verf. die Beobachtung, dass Eisenchlorid und Weinsäure in gewissen Verhältnissen gelöst und auf irgend einer Fläche künstlich oder freiwillig im Dunkeln getrocknet eine zuzusammenhängende Schicht geben, die aus einer nicht krystallinischen und nicht hygroskopischen Verbindung besteht, welche aber im Sonnenlichte oder im zerstreuten Lichte deliquescirend wird. In den vom Lichte getroffenen Stellen ist Eisenchlorür und eine saure, Wasser stark anziehende Substanz nachzuweisen, welche durch Wirkung des Chlors auf Weinsäure entstanden ist. Letzteres Product ist daher ganz besonders wichtig bei der Anwendung trockner Pulver auf den photogenen Flächen, wie sie der Verf. anwendet, weil es sich, wenn die Menge der Weinsäure vermindert wird, nicht so reichlich bildet, dass die Pulver anhaften. Das Verfahren des Verf. ist folgendes:

1) Für ein schwarzes Bild aus *gerbsaurem Eisen* (gewöhnliche Tinte) macht man eine Auflösung von 10 Grm. Eisenchlorid in 100 Grm. Wasser, fügt 3 Grm. Weinsäure zu, filtrirt und bewahrt die Flüssigkeit im Dunkeln. Auf dieser Flüssigkeit lässt man die Papierblätter kurze Zeit schwimmen und dann im Dunkeln oder nach dem Abtropfen am Feuer trocknen. Das auf solche Weise präparirte Papier hält sich lange Zeit, es ist dunkelgelb gefärbt. Um nun darauf ein Bild hervorzurufen, exponirt man es unter dem photographischen Glasbild oder unter der zu copirenden Zeichnung dem Lichte, welches durch die weissen Stellen des Schirmes hindurchwirkt, so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden ist und ein dunkelgelbes Bild auf dem weissen Grund des Papiers sich entwickelt hat. Dieses Bild wandelt man in ein schwarzes um durch rasches Ein-

tauchen des Papiers in destillirtes Wasser, dann in eine gesättigte Gallussäurelösung, oder in einen Galläpfelabsud, oder endlich noch besser in ein Gemisch aus Gallussäure- und Pyrogallussäurelösung, je nach dem Ton, welchen man zu erhalten wünscht. In jedem dieser Fälle bildet die organische Säure Tinte nur an den Theilen, an welchen das Eisenchlorid nicht zersetzt ist, während sie auf die vom Lichte getroffenen und Eisenchlorür enthaltenden Stellen nicht wirkt. Man erhält also einen directen Abdruck, der durch einfaches Waschen mit Wasser fixirt wird.

2) Bilder mit Kohle und anderen Farben in Pulverform, Glasphotographie, Bilder auf Porcellan und Email etc.

Bei Darstellung von Bildern nach dem angeführten Verfahren zeigte sich, dass das Papier sehr durchdringlich für Wasser an den bestrahlten Stellen geworden war. Der Verf. benutzte diese Eigenschaft, um Bilder zu erzeugen mit irgend einem Pulver, wobei es genügt, die Rückseite des Papiers mit Gummilösung zu bestreichen, um die mit einem Pinsel aufgetragenen Pulver zu befestigen. Als statt des Papiers mattgeschliffene Glasflächen mit der Mischung überzogen und getrocknet wurden, zeigte sich, dass nach ihrer Exposition am Lichte unter einem Negativ die bestrahlten Theile sich von selbst mit Feuchtigkeit bedeckten, diess führte zu folgendem Verfahren.

Man macht 2 Auflösungen, die eine 10 Grm. Eisenchlorid in 100 Grm. Wasser, die andere 8 Grm. Weinsäure in 100 Grm. Wasser enthaltend und mischt gleiche Raumtheile von beiden zusammen. Mit diesem Gemisch übergiesst man die völlig gereinigte matte Glasfläche oder, besser die auf einem polirten Glas befindliche Collodiumschicht, lässt abtropfen und trocknet sie im Dunkeln, schief oder horizontal liegend oder am Feuer, je nach der Dicke, welche man der Schicht geben will. Die getrocknete Platte hält sich sehr lange. Zur Hervorbringung des Abdrucks eines negativen Bildes bedarf man im Sonnenlichte 5—10 Minuten. Das anfangs kaum sichtbare Bild tritt bald hervor in Folge des Beschlagens mit Feuchtigkeit an den bestrahlten Stellen, und man kann durch Aufstreichen irgend eines adhärirenden, trocknen Pulvers mit Hülfe eines

Pinsels ein farbiges Bild erzeugen. Man kann das Bild in diesem Zustand aufbewahren, besser ist es, durch angesäuerten Alkohol, dann durch Wasser die durch das Licht nicht veränderten Substanzen (sie sind wenig löslich in reinem Wasser) wegzunehmen, die Platte zu trocknen und mit Firniss zu überziehen. Das Bild ist alsdann transparent. Will man eine Malerei auf Glas erzeugen, so wendet man zum Bestäuben mineralische Oxyde oder gepulverte Emaillen an und brennt sie dann in der Muffel ein; ebenso verfährt man bei Bildern auf Porcellan oder Email.

Handelt es sich nur darum, Bilder auf Papier darzustellen, so wendet der Verf. Kohle oder andere in Wasser unlösliche Farben an, giesst auf die Oberfläche der Zeichnung eine Schicht Collodium, wäscht mit angesäuertem Wasser, um die überschüssige Eisen-Weinsäureverbindug zu entfernen und die Adhärenz des Collodiums aufzuheben, und nimmt diese Schicht mit einem geleimten Papier weg; es bleibt hierbei auf dem Glase keine Spur des Bildes zurück. Man gummirt oder firnisst das Bild, um es zu befestigen, und klebt es auf Papier auf.

Ferner hat der Verf. beobachtet, dass bei dieser Behandlung des Eisenchlorids und der Weinsäure fette Stoffe nur an den vom Lichte getroffenen Stellen haften, und hat darauf eine neue Art des photographischen Drucks mit fetter Schwärze und der chemischen Gravirung gegründet.

---

9) Ueber die Manna vom Sinai.

Die Manna vom Sinai ist das Erzeugniss eines Strauches, *Tamarix mannifera*, welcher die Manna in Folge des Stiches eines Insektes, *Coccus mannifarus*, ausschwitzt. Berthelot (*Compt. rend. t. LIII*, *p.* 583) hat die echte Manna vom Sinai so wie ein anderes ähnliches Product untersucht. Die Manna vom Sinai stellt einen gelblichen dicken Syrup dar, welcher Pflanzentheile einschliesst. Sie besteht, abgesehen von letzteren und von Wasser, das ⅙ der Masse beträgt, aus

Rohrzucker	55
Intervertirter Zucker (Levulose u. Glykose)	25
Dextrin und ähnliche Producte	20
	100

Eine Manna von Kurdistan, welche dort als Nahrungsmittel dient und eine teigartige fast feste Masse bildet, enthielt dieselben Bestandtheile und etwas grünliches Wachs. Der in Wasser lösliche Theil bestand aus:

Rohrzucker	61
Intervertirter Zucker (Levulose u. Glykose)	16,5
Dextrin und ähnliche Substanzen	22,5
	100,0

Die Uebereinstimmung ist merkwürdig, da die Manna von Kurdistan von anderen Gewächsen abgesondert wird, deren Reste man darin findet. Beide stellen eine Art Honig dar.

10) Ueber die Verbrennung des Opiums und des Morphins

sind von Decharme (*Compt. rend. t. LIII, p.* 594) Versuche angestellt worden, aus welchen sich ergiebt, dass beim Verbrennen von Opium und Morphin ein Theil des letzteren unzerstört mit den Dämpfen sich verflüchtigt. Hieraus erklären sich die Wirkungen des Opiumrauchens. Auch die Wirkung der Räucherung mit Mohnkapseln, Schöllkraut, Stechapfel, Belladonna u. s. w. scheinen auf theilweise Verflüchtigung der narkotischen Stoffe sich zu gründen.

11) Bearbeitung des Glases.

Der englische Ingenieur Maudslay hat ein Verfahren entdeckt, nach welchem sich Glas auf dieselbe Weise und mit denselben Werkzeugen bearbeiten lässt wie Metalle. Das Verfahren besteht darin, dass man das Arbeitsstück sowie die Werkzeuge mit verdünnter Schwefelsäure benetzt, wie diess bei Bearbeitung der Metalle mit Oel oder Seifenwasser geschieht. Man kann auf diese Weise Glas auf der *Drehbank etc.* mit Sticheln, Feilen etc. bearbeiten, Gewinde

in dasselbe schneiden u. s. w. Maschinenfabrikant Pintus zu Berlin hat das Verfahren mit Erfolg in Anwendung gebracht. (Potyl. Journal, 2. Oktoberheft 1861.)

12) Coeruleum.

Unter diesem Namen wird von dem englischen Hause Rowney u. Comp. eine hellblaue Farbe für Oel- und Aquarellmalerei in den Handel gebracht, welche sich im Lichte und in unreiner Luft nicht verändert. Es wird von Alkalien wenig angegriffen, von Säuren leicht gelöst. Es besteht aus:

Zinnoxyd	49,66
Kobaltoxydul	18,66
Gyps und Kieselsäure	31,68

und ist also zinnsaures Kobaltoxydul mit Zinnoxyd und Gyps gemengt. (*Rep. d. chim. appl. Janv.* 1861.)

13) Ueber die Condensation der Gase durch poröse Körper, sowie ihre Absorption durch Flüssigkeiten.

A. Terreil und E. Saint-Edme (*Compt. rend. t. LI, p.* 371) haben die Frage zu beantworten gesucht:

Wird bei Condensirung eines Gases durch einen porösen Körper oder bei Absorption desselben durch eine Flüssigkeit Elektricität erzeugt?

Sie haben die Verdichtung des Chlorwasserstoffs, der schwefligen Säure, der Kohlensäure und des Ammoniaks durch Kohle untersucht und in keinem Falle Freiwerden von Elektricität beobachtet; ebenso fanden sie, dass bei Absorption der schwefligen Säure, der Kohlensäure und des Ammoniaks durch Wasser, des Cyans durch Alkohol und des Kohlenoxyds durch eine ammoniakalische Kupferoxydullösung keine Elektricität entsteht.

Dagegen kann sehr deutlich Elektricität nachgewiesen werden bei Absorption des Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffgases durch Wasser und ebenso bei Verdichtung eines

Gemisches aus Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwamm, ferner bei Verbindung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoffgas und schwefliger Säure.

Alle sauren Gase geben bei Absorption durch Kalilösung einen elektrischen Strom.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass wenn ein Gas durch einen porösen Körper condensirt oder durch eine Flüssigkeit, mit welcher es sich nicht verbindet, absorbirt wird, durch diese einfache Condensation und Absorption keine Elektricität entsteht, dass dagegen in allen den Fällen, wo Condensation oder Absorption von einer chemischen Wirkung begleitet ist, Elektricität frei wird. Man beachte jedoch, dass bei Absorption von Kohlenoxyd durch eine ammoniakalische Kupferoxydullösung kein elektrischer Strom entsteht, obwohl man annimmt, dass sich in diesem Falle eine chemische Verbindung bilde.

---

14) Einwirkung des Chlorals auf Aether-Natron.

Alkoholische Lösung von Aether-Natron und Chloral wirken unter starker Wärmeentwickelung auf einander ein und es entstehen dabei nach Kekulé (Ann. der Chem u. Pharm. CXIX, 187) Chloroform und Ameisenäther.

$$C_4Cl_3HO_2 = C_2HCl_3 + C_4H_5OC_2HO_3.$$

Chloral. Chloroform. Ameisensaures Aethyloxyd.

Obwohl die Elemente des Aether-Natrons an diesem Zersetzungsprocess gar keinen thätigen Antheil nehmen, sondern denselben blos vermitteln; so bringt doch Alkohol allein das Zerfallen des Chlorals nicht zu Wege, wohl aber eine weingeistige Kalilösung. Als Nebenproducte bilden sich stets ein wenig Chlornatrium, ameisensaures Natron, Aether und etwas von einer höher siedenden Flüssigkeit (Triäthylformoglycerin?).

Das Chloroform fällt gleichzeitig mit dem Ameisenäther beim Zusatz von Wasser heraus, und beide hängen so fest an einander, dass nur durch Zusatz von Schwefelsäure eine Scheidung möglich ist.

XXXIX.

Chemische Untersuchungen.

Von

J. Löwenthal und **E. Lenssen.**

Beobachtungen, die von uns schon vor mehreren Jahren gemacht worden sind, haben uns Mittel und Methoden verschafft, zur Erforschung der Gesetzmässigkeiten, denen die Affinitätserscheinungen unterworfen sind. Es schwebte uns das Ziel vor Augen, die Affinitätsgrössen der Körper in Zahlen ausgedrückt zu ermitteln. Ob, und in wie weit wir uns dem vorgesteckten Ziele genähert, muss die Arbeit in ihrem Verfolg zeigen. Mit diesem ersten Theil derselben glauben wir jedoch schon manche neue Erscheinung der Wissenschaft übergeben zu können. Einer jeden theoretischen Besprechung haben wir uns strenge enthalten, nur das unmittelbar aus den Thatsachen sich Ergebende werden wir hervorheben.

Den Ausgangspunkt der Arbeit bildet das Verhalten der Mineralsäuren zu den Basen, beziehentlich deren Verhalten zu den Salzen.

Um die Wechselwirkung der Säuren, Basen und Salze zu verfolgen, ist ein treffliches Mittel durch die Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose gegeben. Eine jede Säure wirkt umwandelnd, je nach ihrer Acidität jedoch verschieden. Man kann aus der Menge von Glykose, welche sich bei gegebener Zeit und Temperatur aus einer constanten Menge Rohrzucker bildet, auf die Menge einer bestimmten Säure die sichersten Schlüsse ziehen.

Die Menge der freien Salzsäure (BrH und JH) lässt sich in einzelnen Fällen mit Hülfe von Bleihyperoxyd ermitteln, was dadurch zersetzt wird und in Chlorblei und Chlor zerfällt; eine Reaction, die häufig als bestätigend neben der Zuckerreaction nebenher gehen wird. Mehrere andere Reactionen zur Ermittlung freier Säuren neben gebundenen Säuren werden wir am passenden Orte mittheilen.

Die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker ist eine so eigenthümliche, dass dieselbe einer besonderen Besprechung wohl werth ist, zumal als sich das Verständniss der weiteren Versuche auf die Kenntniss desselben wesentlich stützt.*)

---

*) Die Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen Methode haben es meistens mit mehr oder weniger gefärbten Flüssigkeiten zu thun. In den Fällen, wo die Original-Substanzen rein sind, wie bei der Bestimmung des Amylons, des Rohrzuckers ist ein vorhergehendes Erhitzen mit Säuren erforderlich. Auch in diesem Fall sind die Glykoselösungen nicht rein, es entstehen immer secundäre gelbgefärbte Producte. In der That ist desshalb auch das Reductionsaequivalent der Glykose je nach dem Material, aus welchem dieselbe hervorgegangen, ein wechselndes, so dass eine rationelle Basis für die Bestimmung der Glykose und der Kohlenhydrate noch nicht gewonnen ist. Man hat desshalb auch schon angenommen, dass die Glykose in manchfachen Modificationen mit verschiedenem Reductionsaequivalent existire, zumal als die Verschiedenheit des optischen Verhaltens constatirt ist. Fasst man jedoch die Erfahrungen etwas näher ins Auge, die namentlich bei der Stärkemehl-Glykose erhalten worden, so scheint der nächste Grund für die angeregten Unsicherheiten, in der Darstellung der Glykose und nicht in deren muthmasslichen verschiedenartigen Constitution gesucht werden zu müssen.

Nach den Untersuchungen Anthon's gelingt es nicht, mit dem Amylon durch Erhitzen mit Säure eine völlige Ueberführung in Glykose zu erzielen. Die erste Phase der Säureeinwirkung schliesst die Bildung von Glykose und von nicht gährungsfähigem Gummi (Mittelglied zwischen Dextrin und Glykose) ein; bei der weiteren Einwirkung wird allerdings immer mehr Gummi zu Glykose umgesetzt, aber gleichzeitig schon vorhandene Glykose zersetzt (caramelisirt). Hält man hierzu noch die Erfahrungen Biot's, welcher aus Amylon *drei* sog. Glykosen erhielt, deren Rotationsvermögen von 51,13 bis 100,57 variirte, so ist wohl der Schluss berechtigt, dass das Erhitzen mit Säuren ungeeignet ist zur Hervorbringung eines Normalproducts.

Die Ueberführung des Rohrzuckers durch Kochen mit Säuren leidet an ähnlichen Uebelständen. Wie kann man auch gleichmässige Producte erhalten, wenn einestheils constatirt ist, dass Säure die Glykose durch längere Einwirkung caramelisirt; anderntheils, dass längere Einwirkung nöthig ist, um überhaupt eine völlige Ueberführung in Glykose zu erzielen. Man beobachtet daher auch stets bei Beendigung des Processes eine mehr oder weniger gelbgefärbte Flüssigkeit. Der Begriff Glykose ist desshalb allein so unsicher, weil er alle die Producte umfasst, die durch Säureeinwirkung auf *die Kohlen*hydrate entstehen können.

Das Maass für die Wirkung der Säuren ist durch die Menge der entstehenden Glykose gegeben, die sich neben dem Rohrzucker dann ganz genau durch die Fehling'sche Methode bestimmen lässt. Eine Reihe von Voruntersuchungen hat uns gezeigt, dass der Rohrzucker dabei keinen starken Einfluss äussert, sobald die Flüssigkeit genügend alkalisch gehalten wird und die Temperatur des Wasserbades nicht überschritten wird. Ein Ueberschuss von Alkali (Natron) wirkt eher schützend, als zerstörend auf den Rohrzucker ein. — Wenn bei den folgenden Versuchsreihen Basen gegenwärtig waren, welche auf die nachherige Zuckerbestimmung einen Einfluss hatten, so wurden diese Basen vor der Zuckertitrirung entfernt. Kalk-, Magnesia-, Metall-Salze etc. wurden mit einer gemessenen Menge von kohlensaurem Natron oder Aetznatron ausgefällt, und im Filtrate dann die Bestimmung des Zuckers vorgenommen. Die Proben wurden im Uebrigen mit Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln gemacht, welche Fresenius in seinem Handbuch empfiehlt.

Durch verschiedenes optisches Verhalten ist auch noch keineswegs die Existenz verschiedener Glykosen erwiesen, denn vom Dextrin an wirken alle Glieder auf den polarisirten Lichtstrahl.

Ganz anders verhält sich die Glykosebildung aus Rohrzucker in der Kälte. Hier geht die Umsetzung bei grosser Verdünnung noch vor sich, während eine Caramelisation der Glykose dann nicht eintritt. Wir beobachteten niemals auch die leiseste Färbung der Flüssigkeit. Sogar beim Titriren dieser Flüssigkeiten war in dem alkalischen Filtrat keine Färbung zu bemerken, Beweis, dass der Process sehr glatt von Statten geht. Da nun bei der Ueberführung des Rohrzuckers in Glykose bis dahin noch niemals ein intermediäres Product beobachtet worden ist, so durften wir in der That annehmen, dass in der Kälte durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf den Rohrzucker einzig und direct Glykose entsteht. Auch das optische Verhalten widerspricht dem nicht. — Gesetzt auch den Fall, dass hierbei zwei verschiedene Glykosen zu gleichen Aequivalenten entständen (wie solches Dubrunfaut bei der Einwirkung von Säuren auf Amylon gefunden), so würde diess für unsere Versuche gleich bleiben; denn da dieselben alle in Parallelreihen angestellt wurden unter ganz gleichen Umständen in Bezug auf Temperatur, Concentration etc., so bleibt es sich zuletzt gleich, welche Glykose entsteht, wenn nur das Reductionsaequivalent dasselbe bleibt, und hiervon haben wir uns fest überzeugt.

Zu allen Versuchen wurden titrirte Lösungen verwendet, welche 1 Aequivalent im Liter enthielten. Die gebrauchten Salze wurden mit grösster Sorgfalt umkrystallisirt, und nur im chemisch reinen Zustande angewendet.*)

Die Rohrzuckerlösung wurde zu jeder Versuchsreihe frisch bereitet und enthielt 180 Grm. (= 1 Aeq. $C_{12}H_{12}O_{12}$) krystallisirten, rein weissen Zucker im Liter. Diese Zuckerlösung reducirte nicht die geringste Spur des alkalischen Kupferoxyds.

Die Wirkung einer Säure auf den Rohrzucker hängt ab:

1) von der Menge der Säure,
2) von der Menge des Rohrzuckers,
3) von der Menge des Wassers,
4) von der Dauer der Einwirkung,
5) von der Temperatur,
6) von der specifischen Natur der Säure.

1. Einfluss der Säuremenge.

Bei 21° C. wurden 20stündiger Einwirkung überlassen:

a)	5 C.C.	Schwefelsäure	mit	20 C.C.	Zuckerlösung	zu	½	Liter.
b)	7	„	„	20	„	„	„	„
c)	9	„	„	20	„	„	„	„
d)	11	„	„	20	„	„	„	„

Diese 4 Versuche wurden nicht gleichzeitig angesetzt, sondern nacheinander, so dass diese Zeitunterschiede denselben Zeitdifferenzen entsprachen, welche nachher beim Titriren des Zuckers erforderlich waren. — Zu 5 C.C. Fehling'scher Kupferlösung waren nöthig von:

		Auf 1 Gr. SO_3.
a = 25,5 C.C. entsprechend 0,2451 Glykose	erzeugt durch 0,2 SO_3	= 1,2255
b = 20,0 C.C. entsprechend 0,3125 Glykose	erzeugt durch 0,28 SO_3	= 1,1116
c = 19,0 C.C. entsprechend 0,3290 Glykose	erzeugt durch 0,36 SO_3	= 0,9140
d = 15,5 C.C. entsprechend 0,4032 Glykose	erzeugt durch 0,44 SO_3	= 0,9141

*) Die Chlorüre wurden aus dem Sulfat mit Chlorbaryum, die *Nitrate mit* salpetersaurem Baryt erhalten.

Bei 21° wurden 54stündiger Einwirkung überlassen:

a) 2 C.C. Schwefelsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.
b) 4 „ „ „ 20 „ „ „ „
c) 6 „ „ „ 20 „ „ „ „
d) 12 „ „ „ 20 „ „ „ „

5 C.C. Fehling'scher Lösung erforderten von:

Auf 1 Gr. SO_3.

a = 57,5 C.C. entsprechend 0,1087 Glykose erzeugt durch 0,08 SO_3 = 1,360 Glykose.
b = 33,7 C.C. entsprechend 0,1852 Glykose erzeugt durch 0,16 SO_3 = 1,160 „
c = 29,0 C.C. entsprechend 0,2155 Glykose erzeugt durch 0,24 SO_3 = 0,898 „
d = 14,5 C.C. entsprechend 0,4310 Glykose erzeugt durch 0,48 SO_3 = 0,898 „

Die Intensität der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker ist mit der Säurevermehrung eine abnehmende, bis zu einem gewissen Punkt der Concentration der Säure, von welchem an *die Glykosebildung proportional der Säuremenge* von statten geht. Auffallend ist es, dass dieses proportionale Verhältniss in beiden Versuchsreihen dem Verhältniss von 5 Aeq. SO_3 auf 1 Aeq. Glykose $C_{12}H_{12}O_{12}$ genau entspricht.

2. Einfluss der Zuckermenge.

Bei 22° C. wurden 87stündiger Einwirkung überlassen:

a) 10 C.C. Zuckerlösung mit 1 C.C. Schwefelsäure in ¼ Liter.
b) 20 „ „ „ 1 „ „ „ „
c) 50 „ „ „ 1 „ „ „ „

2 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 39,0 C.C. entspr. 0,0641 Glykose = 3,56 p.C. des ursprünglichen Rohrzuckergehalts.
b = 19,7 C.C. entspr. 0,1269 Glykose = 3,52 p.C. des ursprünglichen Rohrzuckergehalts.
c = 7,96 C.C. entspr. 0,3141 Glykose = 3,49 p.C. des ursprünglichen Rohrzuckergehalts.

Die Wirkung auf den Rohrzucker ist daher eine dessen Masse proportionale.

3. Einfluss der Wassermenge.

Bei 20° C. wurden einer 44stündigen Einwirkung ausgesetzt:

a) 1000 C.C. Wasser enthaltend 50 C.C. Schwefelsäure und 100 C.C. Zuckerlösung.
b) 2000 C.C. Wasser enthaltend 50 C.C. Schwefelsäure und 100 C.C. Zuckerlösung.
c) 3000 C.C. Wasser enthaltend 50 C.C. Schwefelsäure und 100 C.C. Zuckerlösung.
d) 4000 C.C. Wasser enthaltend 50 C.C. Schwefelsäure und 100 C.C. Zuckerlösung.
e) 5000 C.C. Wasser enthaltend 50 C.C. Schwefelsäure und 100 C.C. Zuckerlösung.

10 C.C. Fehling'scher Kupferlösung erforderten von

		Product.
a = 26,2 C.C.	= 1,91 Glykose bei der Verdünnung $\frac{1}{500}$ =	955
b = 82,5 C.C.	= 1,212 Glykose bei der Verdünnung $\frac{1}{1000}$ =	1212
c = 137,5 C.C.	= 1,092 Glykose bei der Verdünnung $\frac{1}{1500}$ =	1638
d = 245,0 C.C.	= 0,8164 Glykose bei der Verdünnung $\frac{1}{2000}$ =	1628
e = 45,0 C.C.	= 0,555 Glykose bei der Verdünnung $\frac{1}{2500}$ =	*)

Mit der Verdünnung der Säure nimmt die Einwirkung auf den Rohrzucker ab, anfangs in einem steigenden Verhältniss, sobald aber eine gewisse Concentration eingetreten ist, tritt auch eine derartige Wirkung ein, dass *die Glykosemenge*, welche entsteht, *der Verdünnung umgekehrt proportional ist.*

4. Einfluss der Dauer der Einwirkung.

Eine Lösung, welche in 500 C.C. = 12 C.C. Schwefelsäure und 40 C.C. Zuckerlösung enthielt, wurde bei 20° C. hingestellt und nach kurzen Intervallen untersucht.

a)	nach 21	Stunden entspr.	2	C.C. Kupferlösung	= 22,0 C.C.
b)	„ 41	„ „	4	„ „	= 21,0 „
c)	„ 62	„ „	4	„ „	= 11,7 „
d)	„ 83	„ „	5	„ „	= 14,5 „
e)	„ 138	„ „	4	„ „	= 8,0 „

*) Diess Resultat ist nicht mehr als beweisend anzusehen, denn da auf 1 C.C. Kupferlösung = 45 C.C. Zuckerlösung erforderlich waren, war die absolute Menge des Zuckers zu gering, um genau bestimmt werden zu können.

Die Glykosemenge, die entstanden war, betrug bei

a = 0,2272 das ist per Stunde = 0,01082.
b = 0,4762 „ „ „ „ = 0,01161.
c = 0,8561 „ „ „ „ = 0,01381.
d = 0,8620 „ „ „ „ = 0,01038.
e = 1,2500 „ „ „ „ = 0,00906.

Die Einwirkung ist also anfangs eine steigende, nachher eine fallende. Das *Maximum der Einwirkung findet statt, wenn auf 5 Aeq. Schwefelsäure 2 Aeq. Glykose entstanden sind.*

Bei den folgenden Versuchen wurden die Zuckertitrirungen nach längeren Zwischenräumen vorgenommen.

In 250 C.C. waren enthalten 1 C.C. Schwefelsäure und 20 C.C. Zuckerlösung (20° C.)

a) nach 87 Stunden: 2 C.C. Kupferlösnng erforderten 19,7 C.C.
b) nach 159 Stunden: 2 C.C. Kupferlösung erforderten 11,5 C.C.
c) nach 231 Stunden: 4 C.C. Kupferlösung erforderten 19,5 C.C.

Es waren entstanden in:

a = 0,1270 Glykose das ist per Stunde 0,00146.
b = 0,2173 „ „ „ „ „ 0,00136.
c = 0,2577 „ „ „ „ „ 0,00111.

Die Glykosebildung ist also eine fortwährend fallende; nur zu Anfang tritt ein Maximum ein. —

Die Resultate der vier Versuchsreihen zeigen, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Zucker in proportionalem Verhältniss steht zur Säure, Zucker und Wassermenge. Die absolute Menge der Säure ist jedoch von Einfluss, indem erst dann die Proportionalität der Einwirkung sich zeigte wenn eine gewisse Concentration der Säure vorhanden ist. Auch die Menge der entstehenden Glykose hat Einfluss; es treten durch dieselbe Unregelmässigkeiten in der Einwirkung ein, und wir beobachteten ein Maximum der Einwirkung, als auf 5 Aeq. SO_3 = 2 Aeq. Glykose entstanden waren. Auf die Rolle, welche die Glykose hierbei spielt, werden wir späterhin zurückkommen.

5. Einfluss der Temperatur.

Bleibt die Lösung des Rohrzuckers lange Zeit sich selbst überlassen, so erleidet dieselbe eine Veränderung.

Nach Verlauf von etwa 14 Tagen waren kleine Mengen von Glykose darin nachweisbar. Im Verlauf der kurzen Zeiträume, welche zu unseren Versuchen nöthig waren, trat jedoch niemals eine Veränderung ein, sogar, durch Aussetzen auf die Temperatur des Wasserbads wurde der Zucker nicht verändert. Sobald aber auch nur ein Mimimum einer Säure zugegen ist, tritt bei höherer Temperatur und höherm Druck, die Traubenzuckerbildung so energisch ein, dass die Schwankungen, welche wir durch Verdünnung, Zeitdauer etc. erwiesen haben, gänzlich verschwinden. Die Temperatur ist sonach von ganz wesentlichem Einfluss auf jenen Process. —

Eine Mischung von 0,5 C.C. Schwefelsäure und 20 C.C. Zuckerlösung in $\frac{1}{4}$ Liter wurde den Temperaturen von 50°, von 70° und 90° C. je eine Stunde ausgesetzt.

		Glykose.
a) bei 50° entsprach 1 C.C. Kupferlösung	= 85,0 C.C. =	0,0147 Grm.
b) bei 70° entsprach. 2 C.C. Kupferlösung	= 31,5 C.C. =	0,0793 „
c) bei 90° entsprach. 10 C.C. Kupferlösung	= 14,5 C.C. =	0,862 „

Mit steigender Temperatur ist die Einwirkung der Säure auf den Rohrzucker eine steigende.

Die Art und Weise, wie die Säuren unter den verschiedensten Umständen auf den Rohrzucker einwirken, lässt sich aus dem Obigen erkennen. Wir haben uns nun zunächst, durch mehrere Versuchsreihen überzeugt, dass diese Einwirkung auf den Zucker unter gleichen Umständen (bei Parallelversuchen) eine so vollkommen übereinstimmende ist, dass auch nicht die Differenz von $\frac{1}{10}$ C.C. bei den Titrirungen eintritt. Es wurden aber dabei folgende Vorsichtsmassregeln streng beachtet: — Bei dem Ansetzen jedes Versuchs wurden Flüssigkeiten von ganz gleicher Temperatur angewendet. Die Zuckerlösung wurde immer zuletzt jedem Versuch zugesetzt, nachdem die Flüssigkeit mit Wasser schon so verdünnt worden, dass unmöglich eine locale Wirkung der noch unverdünnten Säure auf den Zucker stattfinden konnte. Bei den Titrirungen wurde zur Constatirung der Anwesenheit des Kupferoxyds die Reaction mit Ferro-

cyankalium gewählt; denn es kam nicht darauf an die Gegenwart von Cu_2O, sondern die von CuO zu beweisen.*) Eine eintretende ganz schwache röthliche Färbung wurde als normale Endreaction angesehen. Schon oben wurde angegeben, dass das Ansetzen mit denselben Zeitdifferenzen nach einander geschah, wie nachher auch das Titriren vorgenommen wurde. — Im Falle aber die Versuche ganz gleichzeitig angesetzt worden waren, wurde nachher auch gleichzeitig zu jedem Versuch eine gleiche Menge kohlensauren Natrons zugefügt, und dadurch der Einwirkung der Säure auf den Zucker eine gleichzeitige Grenze gesetzt. — Betreffend das Quantitätsverhältniss, nach welchem Zucker, Säure und Wasser vermischt wurden, so liesen wir uns durch die oben gemachten Erfahrungen leiten.

10 C.C. Säure (1 Aeq. im Liter) + 20 C.C. Rohrzucker (180 Grm. im Liter) zu $\frac{1}{4}$ Liter — bei 21° C. und bei 20stündiger Einwirkung, — entspricht dem Normalansatz, bei dem die Säure die Concentration besitzt, dass die Einwirkung dem Rohrzucker und der Säure proportional ist.

Da die Einwirkung der Säure durch den Einfluss der Temperatur so ausserordentlich modificirt wird, so lag der Gedanke nah, für jede Säure eine Skale zu entwerfen, welche die Glykosemenge angibt, die für jede Temperatur sich bildet. Diese Skale konnte sodann bei der Wechselwirkung von Salzen und Säuren aufeinander, als Maasstab angelegt werden. Versuche in dieser Richtung scheiterten an der Unmöglichkeit, die niederen Temperaturen zwischen 10° und 30° genau einzuhalten. Differenzen von 1° C. zeigten schon Einfluss auf die Menge der Glykose. Wir haben daher den Weg eingeschlagen, dass wir fortwährend Parallelversuche anstellten.

Unser Augenmerk war zunächst darauf gerichtet, möglichst alle Verbindungsreihen auf ihren Character, ob basisch oder sauer zu untersuchen; erst nachdem wir die Körper in ihrem näheren Verhalten zum Rohrzucker kennen gelernt hatten, konnten wir uns einen Plan entwerfen, auf

*) *Schwefelwasserstoff* reagirt sowohl auf Cu_2O als auf CuO Salze.

welche Art und Weise die ferneren Versuche anzustellen waren.

I. Verhalten des Rohrzuckers zu den Säuren im Allgemeinen; zu den einbasischen Säuren im Besonderen.

Um ein Urtheil über die Wirkungen der Säuren zu bekommen, wurden zu dieser Versuchsreihe einbasische und mehrbasische Säuren der anorganischen und der organischen Chemie ausgewählt und in gleicher Aequivalentzahl dem Rohrzucker gegenüber gestellt.

a) 10 C.C. Schwefelsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
b) 10 „ Salpetersäure „ „ „ „ „
c) 10 „ Salzsäure „ „ „ „ „
d) 10 „ Phosphorsäure „ „ „ „ „
e) 100 „ Essigsäure „ „ „ „ „
f) 100 „ Oxalsäure „ „ „ „ „

20 Stunden bei 21° C. gestanden, erforderten 5 C.C. Fehling'scher Kupferlösung von:

a = 39,5 C.C. entspricht = 0,1582 Grm. Glykose.
b = 32,0 „ „ = 0,1953 „ „
c = 32,0 „ „ = 0,1953 „ „
d = 60,4 „ „ = 0,1034 „ „
e = 220,0 „ „ = 0,0284 (0,0028 auf $\frac{1}{100}$ Aeq.)
f = 37,0 „ „ = 0,1690 (0,0169 „ „ „)

Es ergiebt sich, dass die Einwirkung auf den Zucker bei den unorganischen Säuren in einem gewissen Verhältniss steht zum Aequivalentgewicht der Säure. Je kleiner das Aequivalentgewicht der Säure um so intensiver ist die Wirkung auf den Zucker.

Hieran schliesst sich noch der folgende Versuch, welcher angestellt wurde, um zu ermitteln, ob durch Vermischen zweier Säuren die Acidität*) einer einzeln verändert würde.

g. 5 C.C. Schwefelsäure + 5 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter, unter denselben Umständen, gleich-

*) Mit Acidität wird bekanntlich die mehr oder weniger grosse Affinität bezeichnet, welche eine Säure zur Base hat. Es ist z. B. die Acidität der Salzsäure grösser, als die der Essigsäure, denn wenn 1 Aeq. ClH und 1 Aeq. $\bar{A}$ mit 1 Aeq. Base gemischt werden, so entsteht vorzugsweise ein Chlorür.

zeitig wie obige Versuche entsprachen 35,0 C.C. — während Schwefelsäure und Salzsäure allein = 38,5 und 31,8 C.C. erforderten, also im Mittel = 35,15 C.C. Die beiden Säuren (ClH und SO_3) gemischt, stärken sich weder noch schwächen sie sich in ihrer Acidität.

Die Einwirkung der Salzsäure und Salpetersäure auf den Rohrzucker ist obigen Versuchen zufolge ganz gleich; da beide einbasische Säuren sind, so lag die Veranlassung nahe, alle einbasischen Mineralsäuren in einer Versuchsreihe zu studiren.

Einer 19stündigen Einwirkung bei 20° C. wurden ausgesetzt:

10 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

10 C.C. Jodwasserstoffsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

10 C.C. Bromwasserstoffsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

10 C.C. Chlorsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

10 C.C. Salpetersäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

Von der Fehling'schen Kupferlösung erforderten 5 C.C. von jedem Versuch zum Titriren je 30,5 C.C. Lösung.

Einer 42stündigen Einwirkung bei 17° C. wurden überlassen:

1 C.C. Salpetersäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

1 C.C. Jodwasserstoffsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

1 C.C. Chlorsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

1 C.C. Fehling'scher Kupferlösung erforderte in den drei Versuchen übereinstimmend je 24,5 C.C.

Einer 16stündigen Einwirkung bei 12° C. wurden ausgesetzt:

10 C.C. Salpetersäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

10 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

1 C.C. Kupferlösung erforderte je 41,0 C.C.

Die einbasischen Mineralsäuren verhalten sich in ihrer Einwirkung auf den Rohrzucker völlig gleich sobald die Anzahl der Aequivalente eine gleiche ist. Fasst man die Masse in's Auge, so hat die einbasische Säure mit dem kleinsten Aequivalentgewicht die grössere Acidität.

Da sich die mehrbasischen Säuren und die organischen Säuren ganz anders verhalten, so werden wir auf deren Character erst späterhin zurückkommen. Nach den Ansichten der neueren Schule sind die einbasischen Säuren nur so lange Säuren, als sie mit Wasser in Verbindung stehen. Die Anhydride sind keine Säuren mehr. Da also das Wasser, als schwache Base functionirend, dem Anhydrid erst den Character der Säure verleiht, so erschien es uns von hohem Interesse das Verhalten der einbasischen Säuren zu den Basen, namentlich den schwächeren Basen kennen zu lernen. Das specifische Sättigungsvermögen einer jeden Base konnte durch die Wirkung des entstehenden Salzes auf den Rohrzucker genau ermittelt werden. — Die basischen Oxyde der anorganischen Chemie zerfallen in drei Classen: einsäurige, — anderthalbsäurige, — zweisäurige Basen, d. i. Oxyde nach der Formel RO, die stärksten Basen umfassend; dann Oxyde R_2O_3, schwache Basen und die Oxyde RO_2 die schwächsten Basen, deren Character überhaupt zweifelhafter Natur ist, insofern diese Oxyde Säure- und Base-Rolle übernehmen können.

Die Verbindungen der einbasischen Säuren mit den einsäurigen Basen zu je 1 Aequivalent haben dem Chemiker den Typus des wahren Neutral-Salzes gegeben. Man zählt diese Salze zu den stabilsten Verbindungen, deren Character ein absolut neutraler ist; wir erinnern an die Salze: KCl, KO,NO_5, ZnO,NO_5, PbJ etc. Es ergab sich denn auch, hiermit ganz übereinstimmend, *dass diese Neutralsalze auf den Rohrzucker gar keine Wirkung äussern*, also die Acidität der Säure durch die Base ganz neutralisirt ist*); sogar die schwächste einsäurige Base hebt die Acidität einer einbasischen Säure auf, sobald auf 1 Aeq. Base je 1 Aeq. Säure kommt. — Wir haben diese Versuche aber in einer andern

*) Wir haben eine Menge qualitativer Versuche in dieser Richtung angestellt und dabei gefunden, dass die neutralen Salze auch der schwächsten Basen, z. B. MnO, CdO, ZnO, FeO, auf den Zucker gar nicht einwirken. Dagegen zeigte sich eine schwache Wirkung, wenn die Salze einiger Basen, die sich an der Luft zu Basen R_2O_3 und RO_2 oxydiren, (z. B. MnO, SnO etc.) mit dem Rohrzucker nicht *unter Luftabschluss* vermischt waren.

Richtung noch weiter verfolgt und namentlich die Einwirkung überschüssiger Säure auf die einbasischen Salze studirt. Bei diesen Versuchen zeigte sich eine Erscheinung von höchst eigenthümlicher Art. Als nämlich 10 C.C. der Normal-Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter verdünnt, und zugleich 10 C.C. derselben Säure mit 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlorcalciumlösung zu ¼ Liter verdünnt wurden, entstand nach längerer Einwirkung im zweiten Falle eine grössere Menge Glykose als im ersten Falle, und als nun andere einbasische Salze nach dieser Richtung untersucht wurden, bestätigte sich die Beobachtung durchgehends, sogar das Chlornatrium erhöhte die Glykosebildung. Als nun zur Bestätigung dieser Erscheinung das Bleihyperoxyd zu Hülfe gezogen wurde, ergaben sich Resultate, die den Versuchen mit Rohrzucker parallel gingen. Eine Salzsäure, welche zu ¼ Liter verdünnt war und welche mit Bleihyperoxyd gar kein Chlor entband, erzeugte, wenn sie mit neutralem Chlorcalcium zu ¼ Liter gebracht wurde, nun mit Bleihyperoxyd einen intensiven Chlorgeruch. — Man hätte den Gedanken hegen können, dass die Salze der einbasischen Säuren im Grunde saure Salze seien, wogegen aber die Erfahrung aufs entschiedenste spricht. Die Neutralsalze BaCl, $CaONO_5$, NaCl zeigen weder auf Rohrzucker, noch auf Bleihyperoxyd irgend eine Einwirkung. — Wir haben nicht unterlassen, diese sonderbare Thatsache weiter zu verfolgen. —

Es waren einer 20stündigen Einwirkung bei 18° C. ausgesetzt worden:

a) 10 C.C. Salzsäure mit 50 C.C. Chlorcalciumlösung und 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
b) 10 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerl. in ¼ Liter.

5 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 15,4 C.C. entsprechend = 0,4058 Grm. Glykose.
b = 18,0 „ „ = 0,3472 „ „

Die Differenz beträgt 16,9 p.C. — Um zu einer Aufklärung über diese Erscheinung zu gelangen, haben wir die Einflüsse des Zuckers, der Säure, des Salzes etc. auf diese Differenz untersucht. Wir wählten hierzu die Combination Zucker, Salzsäure, Chlorcalcium.

Bei allen Versuchen wurde vor der Titrirung der Kalk durch Zusatz von 50 C.C. kohlensaurem Natron ausgefällt und im Filtrat der Zucker bestimmt. Die C.C. wurden sodann im Verhältniss von 300 : 250 reducirt. Der Fehler, welcher durch das Volum des kohlensauren Kalks verursacht wurde, (2,5 Grm. CaO, CO_2 [2,7 spec. Gew.] nehmen 0,9 C.C. Volum ein) war so winzig, (0,4 p.C. zu hoch) dass derselbe unbeachtet gelassen wurde.

1. Einfluss des Chlorcalciums.

a) 10 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
b) 10 „ „ „ 50 „ Chlorcalciumlösung und 10 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
c) 10 C.C. Salzsäure mit 100 C.C. Chlorcalciumlösung und 10 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
d) 10 C.C. Salzsäure mit 150 C.C. Chlorcalciumlösung und 10 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

20 stündiger Einwirkung von 18° C. überlassen. — 5 C.C. Kupferlösung erforderten von:

	C.C.	Grm. Glykose.	Differenz.	Auf 100 CaCl.
a =	34,2 =	0,1827	—	—
b =	32,1 =	0,1947	0,0120	0,0240
c =	28,5 =	0,2193	0,0366	0,0366
d =	24,4 =	0,2561	0,0734	0,0489

Die Glykosebildung wird mit dem Zusatz des Chlorcalciums intensiver, und zwar in einem steigenden Verhältniss.

2. Einfluss der Säure.

20 stündiger Einwirkung bei 18° C. blieben überlassen:
a) 10 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
b) 20 „ „ „ 20 „ „ „ ¼ „
c) 10 „ „ „ 20 „ „ und 50 C.C. CaCl-Lösung.
d) 20 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung.

5 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 17,5 C.C. entspr. 0,3571 Grm. Glykose.
b = 8,1 „ „ 0,7716 „ „
c = 16,1 „ „ 0,3882 „ „
d = 8,1 „ „ 0,7716 „ „

Mit der Vermehrung der Säure wird die Einwirkung des Chlorcalciums aufgehoben; wenn auf 5 Aeq. CaCl = 2 Aeq. ClH kommen, so ist keine Einwirkung auf den Rohrzucker mehr wahrnehmbar.

3. Einfluss des Rohrzuckers.

14 Stunden blieben bei 20° C.:

a) 10 C.C. Salzsäure und 40 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung in ¼ Liter.
b) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung in ¼ Liter.
c) 10 C.C. Salzsärre und 80 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung in ¼ Liter.
d) 10 C.C. Salzsäure und 40 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.
e) 10 „ „ „ 60 „ „ „ ¼ „
f) 10 „ „ „ 80 „ „ „ ¼ „

10 C.C. Fehling'scher Kupferlösung erforderten von:

a	= 16,9 C.C.	= 0,7396	Grm.	Glykose.
b	= 10,8 „	= 1,1574	„	„
c	= 7,9 „	= 1,5822	„	„
d	= 18,0 „	= 0,6944	„	„
e	= 12,0 „	= 1,0417	„	„
f	= 8,5 „	= 1,4706	„	„

Es erzeugten 50 C.C. Chlorcalciumlösung mit:

40 C.C. Zuckerlösung = 0,0452 Diff.
60 „ „ = 0,1157 „
80 „ „ = 0,1116 „
d. i. = 6,5—11,1—7,9 p.C.

Bei 18° wurden 20 Stunden gelassen:

a) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung in ¼ Liter.
b) 10 C.C. Salzsäure und 80 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung in ¼ Liter.
c) 10 C.C. Salzsäure und 100 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. CaCl-Lösung in ¼ Liter.
d) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.
e) 10 „ „ „ 80 „ „ „ ¼ „
f) 10 „ „ „ 100 „ „ „ ¼ „

10 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a	= 13,7 C.C.	entspr. 0,9124	Grm.	Glykose.
b	= 10,4 „	„ 1,2190	„	„
c	= 8,0 „	„ 1,5620	„	„
d	= 14,0 „	„ 0,8930	„	„
e	= 10,5 „	„ 1,1904	„	„
f	= 8,2 „	„ 1,5240	„	„

Es erzeugten 50 C.C. CaCl-Lösung mit:

60 C.C. Zuckerlösung	= 0,0194	Diff.
80 „ „	= 0,0286	„
100 „ „	= 0,0380	„

d. i. = 2,2—2,4—2,4 p.C.

Die Einwirkung des Chlorcalciums wird durch den vermehrten Zusatz des Rohrzuckers nicht erhöht. Die Glykosemenge steht immer im ziemlich gleichen Verhältniss zur Rohrzuckermenge.

4. Einfluss der Zeit.

Aus der letzten Versuchsreihe lässt sich erkennen, dass die Zeit der Einwirkung von grossem Einfluss ist; denn während bei 14stündiger Einwirkung die Disposition des Calciums auf die Säure = 0,1157 betrug, hatte dieselbe Menge Chlorcalcium bei 20stündiger Einwirkung nur 0,0380 Effect gehabt. Ein directer Versuch bestätigte diess nochmals.

a) 4 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung zu ½ Liter.
b) 4 „ „ und 20 „ „ mit 50 Grm. NaCl zu ½ Liter.

Bei 26° C. hingestellt:

Nach 15 Stunden erforderte 1 C.C. Kupferlösung von

a = 56,0 C.C = 0,0223 Grm. Glykose*)
b = 18,0 „ = 0,0694 „ „ } 0,0471 Differenz.

Nach 9 ferneren Stunden:

a = 40,0 C.C. = 0,0312 Grm. Glykose
b = 15,0 „ = 0,0833 „ „ } 0,0521 Differenz.

Nach weiteren 15 Stunden erforderten 2 C.C. Kupferlösung:

a = 22,0 C.C. = 0,1136 Grm. Glykose
b = 21,0 „ = 0,1190 „ „ } 0,0054 Differenz.

Die Einwirkung der Salze auf die Säuren findet also nur im Anfang statt, späterhin gleichen sich die Differenzen allmählich aus.

---

*) Bei den obigen Titrirungen, wo die Quantität der Glykose ausserordentlich gering war, schied sich das Kupferoxydul so fein zertheilt aus, dass dasselbe nicht filtrirbar war. Es wurde hierbei die Erfahrung gemacht, dass durch Zusatz von Chlornatrium diesem Uebelstand vollständig abgeholfen werden kann.

5. Einfluss der Temperatur.

20 stündiger Einwirkung blieben überlassen:

a) 50 C.C. Chlornatriumlösung und 10 C.C. Salsäure und 60 C.C. Zuckerlösung in $\frac{1}{4}$ Liter.

b) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung in $\frac{1}{4}$ Liter.

Bei 12° C. hingestellt erforderten 5 C.C. Kupferlösung von a = 28,5 C.C., von b = 29,5 C.C.

Bei 19° hingestellt erforderten 10 C.C. Kupferlösung von a = 15,0 C.C., von b = 15,2 C.C.

Bei 12° war entstanden in:

a = 0,2193 Grm. Glykose.
b = 0,2119 „ „ } Differenz = 3,3 p.C.

Bei 19° war entstanden:

a = 0,8333 Grm. Glykose.
b = 0,8223 „ „ } Differenz = 1,3 p.C.

20 stündiger Einwirkung überlassen:

a) 50 C.C. Chlorbaryumlösung und 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung in $\frac{1}{4}$ Liter.

b) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung in $\frac{1}{4}$ Liter.

Bei 17° C. hingestellt erforderten 10 C.C. Kupferlösung von a = 22,1 C.C., von b = 25,6 C.C.

Bei 20° von a = 9,75 C.C. und b = 10,2 C.C.

Bei 17° gab demnach:

a = 0,5656 Grm. Glykose.
b = 0,4882 „ „ } Differenz = 13,7 p.C.

Bei 20° gab:

a = 1,2821 Grm. Glykose.
b = 1,2255 „ „ } Differenz = 4,4 p.C.

Es ergiebt sich hieraus, dass mit steigender Temperatur die Einwirkung der Salze abnimmt.

Als Resultat aller Versuche hat sich nun ergeben, dass

I. die Salze einzig und allein die erhöhte Acidität der Säuren bewirken;

II. durch die Vermehrung der Säuren, der Temperatur und der Zeit, die Einwirkung der Salze vermindert und zuletzt vernichtet wird;

III. der Rohrzucker durch seine Masse von keinem Einfluss ist, bezüglich der erhöhten Acidität der Säuren.

Hiernach lässt sich die Annahme rechtfertigen, dass durch den Zusatz eines Salzes zu einer einbasischen Säure dieselbe in ihrer Acidität erhöht wird, indem das Salz wahrscheinlich einen Theil des Wassers, wenn auch mit schwacher Verwandtschaft, bindet. Diese Einwirkung der Salze hängt von folgenden Umständen ab:

a) Dieselbe nimmt zu mit steigendem Verhältniss von Säure zum Salz.

b) Dieselbe nimmt ab mit steigender Temperatur, da die Acidität einer Säure, wie wir früher gezeigt haben, mit der Temperatur bedeutend wächst, so heisst Erhöhen der Temperatur in diesem Falle Erhöhen der freien Säure.

c) Die Einwirkung der Salze tritt zurück bei der längeren Dauer des Processes. Da nämlich das Endresultat des Processes in allen Fällen die völlige Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose ist, so wird die intensivere Säure in kürzerer Zeit dasselbe erreichen, wozu die schwächere Säure längere Zeit nöthig hat. Bei beiden Processen wird aber ein Maximum der Einwirkung eintreten (weil die Rohrzuckermenge eine abnehmende ist). Dieses Maximum findet bei der intensiveren Säure selbstverständlich früher statt. Nachdem diese also ihr Maximum passirt hat, eilt die schwächere Säure erst dem Maximum entgegen, und hier muss natürlich ein Kreuzungspunkt eintreten, wo die Zuckermenge eine gleiche ist, und von welchem Punkte an beide Processe dann parallel gehen. Die Differenz muss daher nach längerer Einwirkung verschwinden.

Es ist anzunehmen, dass die Salze alle jene Einwirkung zeigen werden, sobald dieselben sich nur in hinreichender Menge in Wasser auflösen. Wir haben aber noch einige Versuchsreihen angestellt, um zu ermitteln, ob vielleicht einzelne Salze charakteristische Unterschiede zeigen würden.

Bis dahin haben wir vorzugsweise die Wirkung der Chlorüre auf die Salzsäure beobachtet; im folgenden prüften wir die Einwirkung der neutralen Salze auf andere einbasische Säuren.

cyankalium gewählt; denn es kam nicht darauf an die Gegenwart von Cu_2O, sondern die von CuO zu beweisen.*) Eine eintretende ganz schwache röthliche Färbung wurde als normale Endreaction angesehen. Schon oben wurde angegeben, dass das Ansetzen mit denselben Zeitdifferenzen nach einander geschah, wie nachher auch das Titriren vorgenommen wurde. — Im Falle aber die Versuche ganz gleichzeitig angesetzt worden waren, wurde nachher auch gleichzeitig zu jedem Versuch eine gleiche Menge kohlensauren Natrons zugefügt, und dadurch der Einwirkung der Säure auf den Zucker eine gleichzeitige Grenze gesetzt. — Betreffend das Quantitätsverhältniss, nach welchem Zucker, Säure und Wasser vermischt wurden, so liesen wir uns durch die oben gemachten Erfahrungen leiten.

10 C.C. Säure (1 Aeq. im Liter) + 20 C.C. Rohrzucker (180 Grm. im Liter) zu $\frac{1}{4}$ Liter — bei 21° C. und bei 20stündiger Einwirkung, — entspricht dem Normalansatz, bei dem die Säure die Concentration besitzt, dass die Einwirkung dem Rohrzucker und der Säure proportional ist.

Da die Einwirkung der Säure durch den Einfluss der Temperatur so ausserordentlich modificirt wird, so lag der Gedanke nah, für jede Säure eine Skale zu entwerfen, welche die Glykosemenge angibt, die für jede Temperatur sich bildet. Diese Skale konnte sodann bei der Wechselwirkung von Salzen und Säuren aufeinander, als Maasstab angelegt werden. Versuche in dieser Richtung scheiterten an der Unmöglichkeit, die niederen Temperaturen zwischen 10° und 30° genau einzuhalten. Differenzen von 1° C. zeigten schon Einfluss auf die Menge der Glykose. Wir haben daher den Weg eingeschlagen, dass wir fortwährend Parallelversuche anstellten.

Unser Augenmerk war zunächst darauf gerichtet, möglichst alle Verbindungsreihen auf ihren Character, ob basisch oder sauer zu untersuchen; erst nachdem wir die Körper in ihrem näheren Verhalten zum Rohrzucker kennen gelernt hatten, konnten wir uns einen Plan entwerfen, auf

*) Schwefelwasserstoff reagirt sowohl auf Cu_2O als auf CuO Salze.

3. Wie verhält sich Jodwasserstoff zu Jodkalium?

a) 10 C.C. Jodwasserstoffsäure und 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ L.

b) 10 C.C. Jodwasserstoffsäure mit 0,54 Grm. KJ u. 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.

Bei gleicher Temperatur und nach 20 Stunden erforderten 10 C.C. Kupferlösung von a = 30,5, von b = 29,5 C.C. Das Jodkalium, obwohl in geringer Menge, hat also dennoch influirt.

4. Wie verhält sich Chlorsäure zu chlorsaurem Baryt?

21 stündiger Einwirkung bei 25° C. blieben überlassen:

a) 10 C.C. Chlorsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung in ¼ L.

b) 10 „ „ „ 10 „ „ und 90 C.C. Lösung von chlorsaurem Baryt (1 Aeq. im Liter) zu ¼ Liter.

10 C.C. Kupferlösung erforderten von a = 16,0 C.C., von b = 13,3 C.C. Der chlorsaure Baryt wirkt also ein.

5. Welchen Einfluss hat die specifische Natur der Base des Neutralsalzes?

Bei gleicher Temperatur blieben 20 stündiger Einwirkung ausgesetzt:

a) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlorbaryum.

b) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlormangan.

c) 10 C.C. Salzsäure und 20 CC. Zuckerlösung; alle drei zu ¼ Liter.

2 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 19,6 C.C. = 0,1277 Grm. Glykose.
b = 18,0 „ = 0,1395 „ „
c = 21,6 „ = 0,1157 „ „

Das Salz einer schwachen Base übt einen grösseren Einfluss aus als das Salz einer starken Base.

a) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlornatrium.

b) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlormagnesium.

c) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung; alle zu ¼ Liter.

Nach 18 Stunden bei gleicher Temperatur erforderten 10 C.C. Kupferlösung von:

a = 11,0 C.C. = 1,136 Grm. Glykose.
b = 11,3 „ = 1,106 „ „
c = 12,7 „ = 0,986 „ „

Ferner:

a) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlorbaryum.

b) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlorstrontium.

c) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Chlorcalcium.

d) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung; alle zu ¼ Liter.

Nach 20 Stunden bei gleicher Temperatur erforderten 5 C.C. Kupferlösung von:

a = 13,9 C.C. = 0,4496 Grm. Glykose.
b = 15,0 „ = 0,4166 „ „
c = 16,1 „ = 0,3882 „ „
d = 17,5 „ = 0,3571 „ „

Aus den beiden letzten Versuchsreihen ergiebt sich, dass die Salze mit dem höchsten Aequivalentgewicht den grössten Einfluss ausüben.

6. Welchen Einfluss hat die specifische Natur der Säure, welche im freien und gebundenen Zustande sich befindet?

16stündiger Einwirkung bei 18° C. wurden überlassen:

a) 10 C.C. Salzsäure und 50 C.C. Chlorbaryum und 20 C.C. Zuckerlösung.

b) 10 C.C. BrH-Säure und 50 C.C. Brombaryum und 20 C.C. Zuckerlösung.

c) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung; alle zu ¼ Liter.

10 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 17,3 C.C. = 0,7225 Grm. Glykose. — Differenz = 0,0645.
b = 16,6 „ = 0,7530 „ „ „ = 0,0950.
c = 19,0 „ = 0,6580 „ „

Man ersieht hieraus, dass die specifische Natur der Säure von Einfluss ist. Brombaryum wirkt intensiver auf BrH als Chlorbaryum auf ClH. Ferner fanden wir, dass KJ bei weitem intensiver auf JH wirkt als KCl auf ClH.

Die Resultate, welche durch die Reaction mit Rohrzucker erhalten worden, sind folgende:

1) Mit steigender Menge der Neutralsalze wächst die Intensität der freien Säure.

2) Mit steigender Menge der freien Säure fällt die Einwirkung des Neutralsalzes.

3) Mit der Dauer der Einwirkung vermindert sich die Differenz der Parallelversuche.

4) Mit fallender Temperatur wächst die Einwirkung des Neutralsalzes (für eine gegebene constante Zeit der Einwirkung).

5) Die Natur der Base des Neutralsalzes ist von Einfluss.

6) Die Natur der Säure ist von Einfluss.

Diese 6 Aufstellungen sollen im Folgenden durch andere Reactionen Punkt für Punkt bestätigt werden.

I. Das *Bleihyperoxyd* wird nur durch die freie Salzsäure in PbCl und Cl zerlegt, jedoch nur dann, wenn dieselbe eine gewisse Concentration besitzt. Die Zersetzung ist keine augenblickliche, erfordert vielmehr eine gewisse Zeit, um zu einem Ruhepunkt zu gelangen. Versetzt man eine verdünnte Salzsäure, welche auf das PbO_2 gar nicht einwirkt, mit einer gewissen Menge festen Chlornatriums, so wird das Hyperoxyd nun durch die Flüssigkeit ganz energisch zersetzt, und wenn die Lösung mit Kochsalz gesättigt ist, so entsteht eine derartige Einwirkung auf das PbO_2, dass Chlor durch den penetranten Geruch sich deutlich macht. Diese Reaction hat qualitativ ausgeführt schon genügend Beweiskraft zur Constatirung des früher Gesagten. Das Kochsalz kann mit gleichem Erfolge ersetzt werden durch BaCl, CaCl, MgCl, ZnCl etc., jedoch zeigt MgCl den geringsten Einfluss. — Eine bei diesen Reactionen mit Bleihyperoxyd eintretende eigenthümliche Erscheinung ist die stattfindende tief gelbe Färbung der Lösungen. Es beruht dieselbe auf

der Entstehung eines ($PbCl_2$(?)) Bleiüberchlorids. (Sobrero und Selmi, Pharm. Centrbl. 1850.)

II. Das *Nickelhyperoxyd* ist empfindlicher für die freie Säure als das PbO_2. Das entstehende NiCl ist jedoch ein leicht lösliches Salz, welches auf den Verlauf der ferneren Reaction möglicher Weise influiren kann; wir haben desshalb bei den quantitativen Versuchen das PbO_2 vorgezogen, da dessen Product, das PbCl, sich grösstentheils unlöslich abscheidet, und sodann keinen chemischen Einfluss mehr äussern kann.

III. Die *Wismuthsäure* ist am empfindlichsten auf die freie Salzsäure. Dieselbe wurde ebenfalls häufiger angewandt.

Was die Darstellung dieser Hyperoxyde betrifft, so wurden dieselben möglichst sorgfältig vorgenommen. Das Verfahren von Böttger, nach welchen die Metallsalze mit alkalischen Chlorkalklösungen in der Wärme digerirt werden, wurde immer eingeschlagen. Das Präcipitat nachher sehr gut ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme digerirt, um sicher allen Kalk zu entziehen; nach nochmaligem Auswaschen, zur Entfernung der Salpetersäure, wurde der Niederschlag dann an der Luft hingelegt und halbfeucht (im Hydratzustande) aufgehoben.

Man hat schon, in Hinblick auf die Zusammensetzung der Manganerze (Braunstein), welche meistens BaO und KO in erheblicher Menge enthalten, die Hyperoxyde als schwache Säuren betrachtet, und man würde hierauf gestützt, die vermehrte Chlorentwickelung (durch die Gegenwart eines Chlorürs) einer Zersetzung des Neutralsalzes durch das Hyperoxyd als Säure zuschreiben können. Es musste uns daran gelegen sein, eine solche Ansicht, abgesehen von deren Unwahrscheinlichkeit, völlig zu verbannen, und nachzuweisen, dass allein die Einwirkung des Chlorürs die erhöhte Chlorentwickelung zu wege bringt. Es wurden zu diesem Behuf 100 C.C. Chlorbaryumlösung mit 5 C.C. Salzsäure zu $\frac{1}{4}$ Liter verdünnt. — Diese Lösung in zwei Theile getheilt und der eine Theil mit Bleihyperoxyd geschüttelt und längere Zeit digerirt. Im Falle

nun das PbO_2 das Chlorbaryum zersetzt hatte, also die Verbindung BaO, PbO_2 sich abgeschieden hatte, musste der eine Theil mehr Barytlösung enthalten als der andere Theil. Es wurden von den klaren Flüssigkeiten je 10 C.C. abpipettirt, mit Schwefelsäure versetzt und der $BaOSO_3$ bestimmt.

1. gab = 0,4590 Grm. und 2. gab 0,4628*) Grm. $BaOSO_3$.

Die unter 2. genannte Zahl entspricht der mit PbO_2 geschüttelten Flüssigkeit; da dieselbe grösser ist als die unter 1. genannte, so kann von einer Einwirkung des Hyperoxyds als Säure keine Rede sein. Auch ist der Unterschied in der Einwirkung zu auffallend, um diese Ansicht aufkommen zu lassen, denn:

a) 10 C.C. Salzsäure mit 40 C.C. Chlornatrium,
b) 10 „ „ „ 40 „ „

beide mit PbO_2 digerirt, nach dem Absitzen das Chlor durch KJ in J umgesetzt, erforderten 10 C.C. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron von a = 12,0 C.C., von b = 80,0 C.C. Also enthielt a = 6 Mal mehr Chlor als b.

Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, dass die verschiedenen Flüssigkeiten in gut schliessenden Stöpselgläsern mit überschüssigem Hyperoxyd, kalt einige Stunden, unter häufigem Umschütteln digerirt wurden; zuletzt wurden die Flüssigkeiten decantirt**) und dann durch Zusatz von trocknem Jodkalium das Chlor in Jod umgesetzt und dieses mit einer $\frac{1}{20}$ Aeq. arsenigsauren Natronlösung bestimmt. — Eine vorab ausgeführte Versuchsreihe, welche sich nur mit qualitativen Prüfungen befasste, wäre den folgenden quantitativen Versuchen gegenüber zwecklos, hier anzuführen.

---

*) War ganz frei von PbO, SO_3.

**) Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass die Decantation nicht eher vorgenommen wurde, bis die Flüssigkeit vollkommen geklärt war. Die Versuche mit Ni_2O_3 gaben eine hellgrüne, die mit PbO_2 eine gelbliche bis farblose, die mit Bi_2O_5 eine farblose Lösung.

1. Einfluss des Chlorürs auf die Salzsäure.

Es wurde das Chlorcalcium gewählt und dessen Einfluss auf die Salzsäure studirt. Die Lösung dieses Chlorürs war chemisch rein, vollkommen neutral und enthielt 2 Aeq. im Liter.

a) 20 C.C. Salzsäure (2 Aeq. im Liter) zu ¼ Liter verdünnt.
b) 20 C.C. Salzsäure mit 50 C.C. Chlorcalcium zu ¼ Liter.
c) 20 „ „ „ 150 „ „ „ „
d) 20 „ „ „ 230 „ „ „ „

Mit überschüssigem Bleihyperoxyd 4 Stunden digerirt, bei 20° C. — 5 C.C. der arsenigsauren Natronlösung erforderten von:

a =	125,5 C.C.	entspricht	0,1412	Chlor	p. M.
b =	55,0 „	„	0,3224	„	„
c =	38,6 „	„	0,4593	„	„
d =	31,4 „	„	0,5646	„	„

Mit dem Zusatz des Chlorcalcium steigt die Menge des Chlors, jedoch nicht im proportionalen Verhältniss.

2. Einfluss der Salzsäure.

Bei den Reactionen mit Rohrzucker tritt der Fall ein, dass durch gesteigerten Zusatz freier Säure die Einwirkung des Salzes zuletzt ganz aufgehoben wird. Dieser Fall kann nun bei den Reactionen mit den Hyperoxyden nicht eintreten, da, sobald die Salzsäure in maximo vorhanden, dieselbe auch sofort durch das Hyperoxyd bis zu einer gewissen Grenze vernichtet wird, und wenn diess geschehen, macht sich der Einfluss des Neutralsalzes sogleich geltend. Es kann desshalb kein Interesse haben, den Einfluss der concentrirten Säure zu bestimmen, und die folgende Versuchsreihe befasst sich daher mit einer verdünnten Salzsäure, welche 6,5 p.C. ClH enthielt.

a) 1 C.C. Salzs. zu ¼ L. b) 1 C.C. Salzs. u. 50 C.C. CaCl zu ¼ L.
c) 2 „ „ „ „ d) 2 „ „ „ 50 „ „ „ „
e) 3 „ „ „ „ f) 3 „ „ „ 50 „ „ „ „
g) 4 „ „ „ „ h) 4 „ „ „ 50 „ „ „ „

wurden mit Wismuthsäure im Ueberschuss 6 Stunden bei Zimmertemperatur digerirt, nach dem Absitzen je 15 C.C. abpipettirt und deren Chlorgehalt durch KJ in Jod ·

setzt und dieses dann mit $\frac{1}{100}$ Aeq. Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Diese 15 C.C. erforderten bei a = 0,1, b = 1,2, c = 0,7, d = 2,9, e = 1,35, f = 4,9, g = 1,95, h = 6,0 C.C. zum Titriren, bis die Blaufärbung des Jodamylons eben verschwunden war. — Diesen Versuchen entspricht:

Gehalt an ClH. Grm.		Chlor (ohne CaCl).	(mit CaCl.)		Differenz.	Chlor auf p.C. d. Säure.
0,065	gaben	0,0012	0,0146	=	0,0134	20,6
0,130	„	0,00851	0,0353	=	0,0268	20,6
0,195	„	0,0164	0,0596	=	0,0432	22,1
0,260	„	0,0237	0,0730	=	0,0493	18,9

Es wird hierdurch bewiesen, dass die Differenz der Säuremenge proportional geht, nur im letzten Versuch beginnt die Differenz zu fallen.

3. Einfluss der Zeitdauer.

Die Hyperoxyde erleiden, wenn sie im Hydratzustande mit verdünnten Säuren lange Zeit in Berührung bleiben, allmählich eine Zersetzung, indem eine ganz schwache Sauerstoffentbindung eintritt. Es findet daher bei den folgenden Versuchen mit den Hyperoxyden nicht die Uebereinstimmung statt, welche immer bei den Versuchen mit dem Rohrzucker sich gezeigt hat.

a) 20 C.C. Salzsäure (2 Aeq. im Liter) zu $\frac{1}{4}$ Liter verdünnt,
b) 20 C.C. Salzsäure und 150 C.C. Chlorcalciumlösung zu $\frac{1}{4}$ Liter mit überschüssigem Bleihyperoxyd digerirt und bei 21° C. stehen lassen.

Nach 4 Stunden erforderten 5 C.C. arsenigsaures Natron von:

					Vom ganzen Chlorgehalt beträgt die Diff.
a =	125,5 C.C.	entspricht	0,1418	Chlor p.M.	= 69 p.C.
b =	38,6 „	„	0,4611	„ „	
Nach weiteren 4 Stunden:					
a =	71,0 „	„	0,2507	„ „	= 60 „
b =	33,3 „	„	0,5345	„ „	
Nach weiteren 15 Stunden:					
a =	56,5 „	„	0,3150	„ „	= 53 „
b =	26,3 „	„	0,6768	„ „	
Nach weiteren 6 Stunden:					
=	70,0 „	„	0,2543	„ „	= 46 „
=	38,0 „	„	0,4684	„ „	

Nach weiteren 16 Stunden:

				Vom ganzen Chlorgehalt beträgt die Diff.
a = 77,0 C.C.	entspricht	0,2311	Chlor p. M.	= 51 p.C.
b = 37,0	„	0,4811	„ „	

Man sieht, dass die Chlormengen kleinen Schwankungen unterworfen sind, welche durch die Selbstentmischung des PbO_2 entstehen. Die Differenz, welche durch die Einwirkung des Chlorcalciums hervorgerufen wird, ist immer eine bedeutende, beträgt 70—50 p.C. — Unzeifelhaft ist es, dass die Differenz eine abnehmende ist, also zu Anfang des Processes verhältnissmässig am bedeutendsten ist; eine Erfahrung, welche auch bei den Reactionen mit Rohrzucker gemacht worden ist.

4. Einfluss der Temperatur.

Die Erhöhung der Temperatur hat auf die obigen Reactionen einen wesentlichen Einfluss. Es scheint selbstverständlich zu sein, dass bei Siedhitze die Hyperoxyde so lange auf die Salzsäure einwirken, als noch freie Säure vorhanden ist, ganz gleichgültig, ob ein Chlorür zugegen ist oder nicht. Diess ist aber keineswegs so, eine hinreichend verdünnte Salzsäure wirkt auf das Bleihyperoxyd bei Siedhitze nicht mehr ein; es tritt aber eine stürmische Chlorentbindung ein, sobald man etwas festes Chlornatrium zusetzt.

a) 20 C.C. Salzsäure (2 Aeq. im Liter) zu ¼ Liter.
b) 20 „ „ mit 50 C.C. Chlorcalcium zu ¼ Liter.

In drei verschiedenen Versuchen je 3 Stunden bei 23° — bei 35° — bei 57° C. digerirt.

5 C.C. arsenigsaures Natron erforderten von:

			Differenz.
a = 125,5 C.C.	= 0,1418	p. M. Chlor.	0,1818.
b = 55,0 „	= 0,3236	„ „	
Bei 35°:			
a = 143,5 „	= 0,1240	„ „	0,2549.
b = 47,0 „	= 0,3789	„ „	
Bei 57°:			
a = 106,0 „	= 0,1680	„ „	0,1093.
b = 64,2 „	= 0,2773	„ „	

Die Differenz ist anfangs etwas steigend, später jedoch je näher dem Siedepunkt fallend. Die Versuche unter b zeigen das Auffallende, dass mit höherer Temperatur die absolute Menge des Chlors bedeutend fällt.

Wir glauben dieses einem secundären Process zuschreiben zu müssen, in Folge dessen Chlorsäure entsteht.

5. Welchen Einfluss übt die specifische Natur der Base auf den Process aus?

Die Base, welche das Chlorür enthält, übt einen Einfluss auf die Salzsäure aus. Schon qualitativ konnte ersehen werden, dass Chlorcalcium energischer wirkte als Chlormagnesium. — Die folgenden Chlorüre wurden in äquivalenten Lösungen dargestellt: NiCl, NaCl, ZnCl und CaCl. — Je 50 C.C. dieser Lösungen wurden mit 10 C.C. Salzsäure (2 Aeq. im Liter) versetzt, sodann mit überschüssigem Nickelhyperoxyd geschüttelt und dann 12 Stunden bei 21° C. stehen lassen. Je 10 C.C. der klaren Lösungen abpipettirt und zu 50 C.C. verdünnt.

1 C.C. der arsenigsauren Natronlösung verlangte von:

a (NiCl-haltig) = 54,5 C.C.
b (NaCl-haltig) = 40,4 „
c (ZnCl-haltig) = 42,0 „
d (CaCl-haltig) = 42,5 „
e (Säure allein) = 61,8 „

Die Chlorüre hatten alle Einfluss ausgeübt, ob hierbei das Aequivalentgewicht oder die Basicität der Base von Erfolg ist, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

6. Welchen Einfluss übt die specifische Natur der Säure auf den Process aus?

Wir besitzen nur drei Säuren, welche mit den Hyperoxyden in Wechselwirkung treten: ClH, BrH und JH. — Die Letztere wird durch Hyperoxyde in jeder Verdünnung zersetzt, indem Jod sich ausscheidet. Es konnte also von einem besonderen Einfluss der Jodüre auf diese Säure keine Rede sein; zur Anstellung von Vergleichen blieb daher nur die Brom- und die Chlorwasserstoffsäure übrig.

Die Einwirkung der einbasischen Säuren auf den Rohrzucker war eine ganz gleiche, dagegen ist die Einwir-

kung der Hyperoxyde auf die Salzsäure und Bromwasserstoffsäure eine verschiedene.

a) 5 C.C. Salzsäure zu 50 C.C. gebracht
b) 5 „ BrH-Säure zu 50 C.C. „
(beide Säuren enthielten 1 Aeq. im Liter)

wurden mit Nickelhyperoxyd im Ueberschuss drei Stunden bei 18° digerirt. 1 C.C. des arsenigsauren Natrons erforderte von a = 21,0 C.C., von b = 16,0 C.C. Es waren also aus äquivalenten Mengen Salzsäure und Bromwasserstoffsäure 0,1690 Grm. Chlor p.M. und 0,5000 Grm. Brom p.M. (d. i. 0,2220 Chlor = äquiv.) in Freiheit gesetzt worden. Die Bromwasserstoffsäure mit dem höheren Aequivalentgewicht wird durch die Hyperoxyde energischer zersetzt als die Salzsäure.

Dass die Einwirkung von Brombaryum und Chlorbaryum eine ganz verschiedene ist, auch wenn beide in gleicher Atomzahl genommen werden, ist schon früher bewiesen worden; auch die Reactionen mit Nickelsuperoxyd bestätigen solches.

a) 6,1 Grm. BaCl + 2 aq. wurden mit 5 C.C. Salzsäure zu 50 C.C. gebracht.

b) 10,4 Grm. BaBr + 2 aq. wurden mit 5 C.C. BrH-Säure auch zu 50 C.C. verdünnt.

Beide Proben 3 Stunden mit Nickelhyperoxyd kalt digerirt. — 1 C.C. arsenigsaures Natron erforderte von a = 20,0 C.C., von b = 9,5 C.C. entsprechend 0,1775 und 0,3737 p.M. Chlor. — Die beiden letzten Versuchsreihen verglichen, zeigte sich der Einfluss des Chlorbaryums durch die Entstehung von 0,0085 Differenz, Die äquivalente Menge Brombaryum gab eine Differenz = 0,1517 (dem Brom entsprechende Menge Chlor).

Wir begnügten uns mit den angeführten Versuchen, da uns dieselben hinreichend zur Feststellung der Thatsache erschienen, dass die Chlorüre und Bromüre mit der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung zusammengebracht Affinitätsäusserungen zeigen. Die Reactionen mit den Hyperoxyden sind nicht so scharf als diejenigen mit Rohrzucker, aber die Reactionen traten alle insgesammt so entschieden bestätigend in einem Sinne auf, dass wir, da die Salpetersäure, Chlorsäure, Jodwasserstoff-

dieser Art durch ihre Reaction auf den Rohrzucker auch jenen Erfahrungen unterordnen, wir zu dem allgemeinen Ausspruch gezwungen waren, dass wahrscheinlich alle in Wasser löslichen Salze der einbasischen Säuren (in Verbindung mit einsäurigen Basen) Affinitätsäusserungen zeigen, während die Säuren in ihrer Intensität geschwächt werden. Die bisherigen Versuche haben sich zwar allein mit der Einwirkung eines Salzes auf dieselbe Säure befasst, die im Salze enthalten war, dennoch lässt sich der Ausspruch so allgemein formuliren, wie in obigen Worten dieses geschehen, denn in der That haben uns einige Versuche bewiesen, dass verschiedenartige Salze und Säuren auf einander wirken, wenn nur die Basen einsäurig und die Säuren einbasisch sind.

a) 10 C.C. Salpetersäure mit 50 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.

b) 10 C.C. Salpetersäure und 50 C.C. Chlorcalciumlösung mit 60 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.

Nach 18 Stunden bei gleicher Temperatur erforderten 10 C.C. Kupfer von a = 13,5, von b = 11,2 C.C., entsprechend 0,9260 und 1,1160 Grm. Glykose.

Ferner:

a) 5 C.C. BrH-Säure zu 50 C.C.

b) 5 „ „ mit 6,1 Grm. $BaCl + 2$ aq. zu 50 C.C.

Beide mit Bleihyperoxyd digerirt und nach drei Stunden das freie Brom bestimmt. 5 C.C. arsenigsaures Natron erforderten von a = 25,0, von b = 18,7 C.C.

In beiden Fällen hat das Neutralsalz einen erheblichen Einfluss ausgeübt.

Wir erachten es jetzt für nöthig, einige Schlussfolgerungen hier niederzulegen, welche den Zweck haben, zu einer Erklärung der Affinitätserscheinungen, welche die Salze ausüben, zu führen.

Die Einwirkung der Neutralsalze konnte a priori dadurch erklärt werden, dass die Salze ihr Volum an Wasser verdrängen und dadurch die Lösung concentriren. Eine angestellte Berechnung hat jedoch gezeigt, dass durch diese Concentratio[illegible]s jene hohen Differenzen eintreten können. [illegible] angeführten Falle gaben

10 C.C. Salpetersäure 1,024 Grm. und nach Zusatz von 6,5 Grm. BaO, NO_5 = 1,202 Grm. Glykose. Der salpetersaure Baryt hat nun genau 2 C.C. Wasser verdrängt, anstatt 250 waren also 248 C.C. vorhanden.

Reducirt man in dem Verhältniss die Zahl 1,202, so erhält man 1,192 Grm., welche Zahl immer noch bedeutend von 1,024 abweicht.

Die Bindung von Krystallwasser, die Bildung von Doppelsalzen erklärt ebensowenig die Affinitätsäusserungen der Neutralsalze.

Es bleibt schliesslich nichts übrig als zu sagen, die Lösungsfähigkeit der Salze (entstanden aus 1 säurigen Basen und 1 basischen Säuren) in Wasser ist eine Affiniätserscheinung, in Folge deren anderen Körpern, z. B. den Säuren, Wasser entzogen wird. — Die Affinität des Salzes scheint von der specifischen Natur desselben abzuhängen. Die ausgeführten Versuche haben keine bestimmte Gesetzmässigkeit in dieser Beziehung erkennen lassen. Das hat sich nur ergeben, dass die Affinitätsgrösse in einem proportionalen Verhältniss zur Masse des Salzes steht.

(Fortsetzung folgt.)

XL.
Ueber das Pflanzengelb (Melin, Phytomelin, Rutinsäure) und einige ihm verwandte Körper.

Von
Prof. W. Stein.*)

Seit Weiss**) im Jahre 1842 die Rutinsäure entdeckt und Bornträger***) 1845 sie näher beschrieben und ana-

*) Im Auszuge aus dem Programm der Polytechnischen Schule zu Dresden. Ostern 1862.

**) Pharm. Centralbl. 1842. S. 903.

***) Annalen der Chem. u. Pharm. LIII. S. 385. Dies. Journal XXXIV. S. 357.

lysirt hat, ist sie bis zum Jahre 1853 nur noch von Rochleder und Hlasiwetz*) in den Cappern und von mir**) in den Blüthenknospen der *Sophora Japonica* nachgewiesen worden.

Meine schon früher ausgesprochene Ansicht von der Bedeutung und der Verbreitung der Rutinsäure hat Bestätigung gefunden durch die Auffindung der Rutinsäure in den Blüthen von *Aesculus Hippocastanum* [Rochleder***)]; im Kraute von *Polygonum Fagopyrum* [Schunk****)]; im Hopfen [Wagner†)]; in den Früchten der *Hippophaë rhamnoïdes* [Bolley††)]. Ich selbst habe sie seit jener Zeit mit Wahrscheinlichkeit erkannt in den Blüthen von *Leucojum vernum* und von *Acer pseudo-platanus;* sicherer konnte ich Rutinsäure oder Melletin nachweisen in den Blüthen von *Cornus mascula* und in der Haut des *Agaricus ochreaceus.*

Es scheint jetzt nothwendig, dass der Körper einen Namen erhalte, welcher sich nicht blos auf ein einzelnes Vorkommen bezieht. Ich schlage daher vor, ihn *Pflanzengelb*, *Phytomelin*, oder kurzweg *Melin* (von μήλινος, quittengelb) zu nennen.

Hlasiwetz†††) zuerst versuchte auch, indirecte Beweise für die Verbreitung des Melins beizubringen, indem er aus der Vergleichung der zur Zeit bekannten Eigenschaften desselben und des Quercitrins die Identität beider folgerte. Melin und Quercitrin galten für identisch, die von Bornträger für Ersteres aufgestellte Formel ($C_{12}H_8O_8$) wurde verlassen und dafür die des Quercitrins angenommen, welche indessen mehrere Wandlungen zu erfahren hatte. Bolley's††††) Formel $C_{16}H_9O_{10}$ wurde nämlich von Rigaud§), nachdem

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII. S. 197.

**) Programm der polytechnischen Schule zu Dresden v. J. 1853 und dies. Journ. LVIII. S. 399.

***) Chem. Centralbl. 1859. S. 166.

****) Ebendas. S. 911.

†) Ebendas. S. 892.

††) Ebendas. 1860. S. 889.

†††) Dies. Journ. LXVII. S. 97.

††††) Ann. d. Ch. u. Ph. XXXVII. S. 101.

§) Ebendas. XC. S. 283.

es ihm gelungen war, das Quercitrin in Quercetin (Meletin) und Zucker zu spalten, in $C_{36}H_{19}O_{21}$ und endlich von Hlasiwetz*), welcher das Meletin noch weiter in Quercetinsäure und Phloroglucin zerlegte, in $C_{70}H_{36}O_{40}$ umgeändert.

Seit längerer Zeit mit der Aufsuchung und dem Studium des Melins beschäftigt, also wohl vertraut mit dessen Eigenschaften, war es mir nicht möglich, an die Identität desselben mit dem Quercitrin zu glauben. Ich unternahm daher eine gründliche Vergleichung beider Körper, deren Resultate ich nebst einigen andern, das Melin betreffenden Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zusammengestellt habe. Die Vergleichung ergiebt, dass zwischen Melin und Quercitrin in den Eigenschaften keineswegs Uebereinstimmung und in der Zusammensetzung eine nicht zu vernachlässigende Verschiedenheit besteht.

In 100 Theilen *Melin* (bei 100° getr.) sind nämlich gefunden worden von

	Bornträger: (Mittel von 2 Analysen)	Rochleder und Hlasiwetz: (1 Analyse)	Stein (1853): (Mittel von 3 Analysen)
C	50,30	50,15	50,847,
H	5,54	5,70	5,545,
O	44,16	44,15	43,608,

und nach einer neueren, mit dem noch übrigen Material von 1853 durch Herrn Schmidt, meinen früheren Assistenten, ausgeführten Analyse:

C 50,54, H 5,84 O 43,63;

in 100 Theilen *Quercitrin* dagegen nach

	Bolley (von Rigaud umgerechnetes Mittel aus 5 Analysen): (bei 100° getr.)	Rigaud**)
C	52,486	53,39,
H	4,958	5,05,
O	42,556	41,56.

Dass die, die procentische Zusammenstellung des Melins ausdrückenden Zahlen nicht zufällige sein können, unter-

*) Chem. Centralbl. 1860. S. 132.

**) Rigaud führt nicht an, bei welcher Temperatur sein Material getrocknet worden ist, wenigstens habe ich a. a. O. Nichts darüber finden können.

liegt bei Betrachtung der mit Material von verschiedenem Ursprung und durch verschiedene Analytiker ausgeführten Analysen keinen Zweifel. Vielmehr bieten sie durch ihre Uebereinstimmung eine vollkommen ausreichende und jedenfalls grössere Garantie, als die nicht unbedeutend von einander abweichenden Zahlen für das Quercitrin.

Es schien mir vor allen Dingen nothwendig, die zu vergleichenden Stoffe im Zustande der höchsten Reinheit darzustellen. Für das Melin benutzte ich zu diesem Zwecke die „Chinesischen Gelbbeeren"; für das Quercitrin die Quercitronrinde. Beide Materialien wurden wiederholt mit Weingeist von 80 p.C. ausgekocht.

Das *Melin* wurde aus den weingeistigen Tincturen durch Zumischen von Wasser und Verdunsten des Alkohols abgeschieden und so das erhaltene rohe Melin, welches von 4½ Pfund Gelbbeeren ½ Pfund, also 11 p.C. vom Gewichte des Rohmaterials betrug, weiter gereinigt. Für das beste Reinigungsverfahren erkannte ich eine partielle Fällung der weingeistigen Lösung mit Bleioxydhydrat bei Kochhitze, so oft wiederholt, bis der Niederschlag nicht mehr bräunlich, sondern rein gelb gefärbt war. Der letzte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoffweingeist zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Theil für sich abgedunstet, zum Theil zuvor mit Wasser vermischt.

In beiden Fällen wurde das Melin im krystallinischen Zustande, von reiner, blassgelber Farbe (der Farbe von schön gebleichtem Stroh nicht unähnlich) ohne alle Beimischung von Grün erhalten. Die frühere Annahme, dass ein grünlicher Ton der Farbe des Melins eigenthümlich sei, ist damit widerlegt.

Das auf eine Beimischung von Stickstoff, Schwefel und Blei besonders geprüfte und davon frei befundene Präparat wurde später unter Anwendung eines Luftstromes im Anfange, zuletzt eines Sauerstoffstromes, mit viel Kupferoxyd im vordern Theil der Röhre, auf dem Schiffchen verbrannt. Hierbei sowohl, als bei der Analyse des Quercitrins und Meletins hat man sich besonders gegen eine unveränderte Sublimation der Substanzen vorzusehen. Alle im Folgenden

beschriebenen Analysen sind auf gleiche Weise ausgeführt und die Substanzen, wo nicht etwas Anderes besonders bemerkt ist, bei 110⁰ getrocknet.

Die das *Quercitrin* enthaltenden weingeistigen Flüssigkeiten wurden zuerst durch Hausenblasenlösung vom Gerbstoff befreit. Das Abfiltriren des Gerbstoffleims geht sehr gut, wenn man vor der Filtration 12 Stunden stehen lässt. Das Filtrat konnte mit Wasser in jedem Verhältnisse gemischt werden, ohne Quercitrin abzuscheiden. Es geschah diess nicht einmal beim Abdestilliren des Weingeistes und die Abscheidung erfolgte überhaupt erst dann, als die, vom Alkohol befreiten, Flüssigkeiten auf dem Wasserbade weiter (schliesslich bis zur Syrupsconsistenz) verdampft wurden. Die ersten Ausscheidungen bestanden aus zusammenhängenden Krusten, welche aus mit blossem Auge erkennbaren *harten* Krystallnadeln gebildet waren; später fiel das Quercitrin als pulverige Masse aus.

Schon in diesem Verhalten liegt ein in die Augen fallender Unterschied zwischen Quercitrin und Melin.

An rohem Quercitrin wurden auf angegebene Weise von 1 Pfund Rinde 15,5 Grammen = 3 p.C. erhalten. Die weitere Reinigung wurde zum Theil wie beim Melin vorgenommen, zum Theil durch wiederholtes Lösen in kochendem absoluten Alkohol, Vermischen des Filtrates mit destillirtem Wasser und Verdunsten des Alkohols im Wasserbade.

Eigenschaften des reinen Melins und Quercitrins.

Krystalle. Das *Melin* habe ich stets nur in ganz dünnen, weichen, mikroskopischen Nadeln erhalten, welche auf polarisirtes Licht nur sehr geringe Wirkung äussern.

Das *Quercitrin* bildete stets dickere und härtere Krystalle, auch wenn sie nicht Zeit hatten, sich vollständig zu tafelförmigen Prismen auszubilden. Lässt man polarisirtes Licht durch sie hindurchgehen, so zeigen sie die schönsten Farbenerscheinungen, insbesondere noch dadurch, dass sie oft an verschiedenen Stellen ihrer Länge ungleiche Dicke haben.

Auch hierin liegt eine characteristische Verschiedenheit zwischen Melin und Quercitrin.

Farbe. Eben so verschieden ist die Farbe. Der des Melins ist bereits Erwähnung geschehen, die des Quercitrins ist, obgleich nicht immer von gleicher Tiefe des Tones, dennoch stets tiefer gelb, ebenfalls ohne Beimischung von Grün. Die tiefere Farbe hängt sehr wahrscheinlich mit dem grösseren Kohlenstoffgehalte zusammen, dem das Quercitrin auch sein grösseres Färbevermögen verdankt.

Geschmack. Weder an dem reinen Melin, noch Quercitrin konnte ich, wenn ich sie trocken in den Mund nahm, einen Geschmack wahrnehmen. Wenn Bolley und Rigaud am Quercitrin einen bitterlichen Geschmack beobachtet haben, so kann diess zwar an einer verschiedenen Schärfe unserer Geschmacksorgane, möglicherweise aber auch an einer verschiedenen Reinheit des Materials liegen. Auch die wässrige Lösung des Melins ist geschmacklos, dagegen schmeckt die Lösung in 80procentigem Weingeist entschieden bitter. Der in diesem Punkte zwischen beiden Körpern erkennbare Unterschied besteht darin, dass vom Quercitrin auch die heiss bereiteten wässrigen Lösungen deutlich bitter und die weingeistigen unverkennbar bitterer schmecken, als die vom Melin.

Schmelzbarkeit. Beim Erhitzen im Oelbade beobachtete ich folgende Erscheinungen

am *Melin:*	*Quercitrin:*
bei 150° fing es an, sich braun zu färben; bei 160° entwickelte es deutlich Caramelgeruch; bei 180° schmolz es zähflüssig;	wurde nur wenig dunkler;
bei 190° bis 195°	fing es an, zu erweichen;*)
gegen 200° wurde es wieder consistenter, doch ohne Merkmale der Zersetzung zu zeigen.	schmolz unter Blasenbildung und Entwickelung von Caramelgeruch.

*) Das zu diesem Versuche verwendete Quercitrin war schnell ausgeschieden und sehr klein krystallisirt. Die Analyse folgt unter 2. Ein anderes mit sehr gut ausgebildeten Krytallen, dessen Analyse unter 4 folgt, erweichte schon bei über 160° und zunehmend bis über 190°, wo es anfing, Blasen zu werfen.

In beiden Fällen entwickelte sich etwas sauer reagirendes, Ameisensäure enthaltendes Wasser, was Bornträger entgangen ist, was aber sehr leicht beobachtet werden kann, wenn man das Schmelzgefäss mit einer rechtwinklig gebogenen Röhre versieht.

Meine Versuche sind in einer gläsernen Probirröhre mit sehr geringen Mengen Material angestellt. Wie sehr aber die Resultate von der Transmissionsfähigkeit des Bades (und sehr wahrscheinlich der Leitungsfähigkeit des Schmelzgefässes) abhängen, davon mag der folgende in einem Schwefelsäurebade angestellte Versuch Zeugniss ablegen.

Bei 100° färbte sich das Melin gelb;
„ 120° schmolz es unter Blasenwerfen;
„ 200° fing es förmlich zu kochen an;
„ 290° erst trat Destillation unter Zersetzung ein.

Neben den verschiedenen Schmelzpunkten beider Körper trat hierbei noch eine zweite Verschiedenheit in der Farbe und dem Verhalten der geschmolzenen Massen zu Wasser auf. Die Farbe des geschmolzenen Melins fand ich nämlich stets dunkler als die des Quercitrins und ersteres löste sich in wenig kochendem Wasser, letzteres nicht. Aus der Lösung des ersteren schied sich nach mehrstündigem Stehen Meletin ab. Das Quercitrin ging, ohne sich zu lösen, in Berührung mit Wasser in diesen Körper über. Das hierbei abgeschiedene Meletin war aber amorph und wurde auch dadurch nicht krystallinisch, dass ich es in absolutem Alkohol löste und dann auf oft erwähnte Weise aus der Lösung abschied. Ein grosser Theil desselben war überdiess in das Wasser übergangen und wurde auch durch vollständiges Eintrocknen nicht unlöslich.

Melin ist eine schwache Säure, wie so viele ihm mehr oder weniger ähnliche Körper. Mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron erhitzt, treibt es ganz deutlich Kohlensäure, ja sogar aus einer Lösung von Ferridcyankalium Blausäure aus.

Ueber die *Löslichkeitsverhältnisse* habe ich folgende Beobachtungen gemacht;

		absoluter Alkohol:		Wasser:	
		kochend:	kalt:	kochend:	kalt:
1 Theil Melin	löst sich in	14,4	358,9	185,0	10941
1 „ Quercitrin	„ „ „	3,9	23,3	143,3	2485

Auch gegen Bleizuckerlösung ist das Verhalten beider Körper nicht gleich. Eine Lösung von Melin in absolutem Alkohol mit einem Tropfen der ersteren versetzt wird schön goldgelb, eine solche von Quercitrin hochorange gefärbt.

Zusammensetzung des reinen Melins:

1. 0,306 lieferten 0,5655 Kohlensäure und 0,1535 Wasser;
2. 0,3805 „ 0,6995 „ „ 0,1995 „
3. 0,215 „ 0,3915 „ „ 0,1075 „

1 und 2 waren im Vacuum getrocknet und später über Schwefelsäure aufbewahrt; 3 dagegen bei 110° getrocknet und unmittelbar zur Analyse verwendet. Auf dem Schiffchen war jedesmal eine unwägbare Spur bräunlicher, eisenhaltiger Asche zurückgeblieben.

In 100 Theilen enthielten:

	1.	2.	3.	Mittel.
C	50,392	50,136	49,660	50,06.
H	5,571	5,825	5,555	5,65.
O	44,037	44,039	44,785	44,39.

Zusammensetzung des Quercitrins:

1. 0,187 lieferten 0,372 Kohlensäure und 0,090 Wasser;
2. 0,285 „ 0,567 „ „ 0,1375 „
3. 0,209 „ 0,424 „ „ 0,0940 „
4. 0,181 „ 0,370 „ „ 0,0845 „

1 war einmal, 2 zweimal durch Alkohol, 3 und 4 durch Bleioxyd gereinigt; 3 von unreiner Farbe, 4 mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der erste Bleiniederschlag war nur zum Theil in verdünnter Essigsäure löslich und der unlösliche Theil enthielt einen braunroth gefärbten, stark bitter schmeckenden Stoff, der vielleicht in etwas grösserer Menge den Präparaten von Bolley und von Rigaud angehängt und diesen sowohl den beobachteten bitterlichen Geschmack ertheilt, als auch ihren Kohlenstoffgehalt etwas herabgedrückt und nach der Analyse von Bolley den Sauerstoffgehalt erhöht hat. Aether hatte überdiess aus 1 und 2 eine Spur grünliches Fett ausgezogen.

In 100 Theilen enthielten:

	1.	2.	3.	4.	Mittel aus 1 u. 2.	Mittel aus 3 u. 4.
C	54,224	54,245	55,311	55,745	54,2	55,5.
H	5,347	5,357	4,995	5,188	5,3	5,0.
O	40,429	40,398	39,694	39,067	40,5	39,5.

Wie man auf den ersten Blick erkennnt, besitzt das vollkommen gereinigte Quercitrin dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Morindin, in dem Anderson im Mittel von drei Analysen gefunden hat: C 55,4, H 5,1, O 39,5.

Die Formeln für Melin und Quercitrin. Vergleicht man die vorstehenden Analysen des Melins unter einander und mit den schon früher angeführten, so muss man gestehen, dass die Chemie wenig organische Verbindungen aufzuweisen hat, deren procentische Zusammensetzung zweifelloser festgestellt ist, als die dieses Körpers. Betrachtet man andererseits die Differenzen zwischen diesen Analysen und denen des Quercitrins, so begreift man kaum, wie Hlasiwetz' Aufstellung so leicht und widerspruchlos Annahme finden konnte.

Wenn man ohne vorgefasste Meinung eine Formel aus den vorstehenden Zahlen zu construiren versuchen will, so wird man vor allen Dingen zu berücksichtigen haben, dass das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Melin wie 1 : 8 ist, und dass für das Quercitrin sowohl die vorstehenden, als die von Rigaud gefundenen Zahlen einen so unbedeutend geringeren Sauerstoffgehalt zeigen, dass das gleiche Verhältniss wohl angenommen werden darf. Auf keinen Fall ist, worauf es hier vorzüglich ankommt, der Sauerstoffgehalt grösser. Ist diess aber unbestreitbar, dann sind auch die bis jetzt aufgestellten Formeln, welche ein grösseres Sauerstoffverhältniss voraussetzen, unrichtig. Es stellt sich vielmehr heraus, dass man es hier mit zwei Verbindungen zu thun hat, welche als wasserarme Kohlenhydrate zu betrachten sind und in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie Rohrzucker und Traubenzucker, d. h. sich durch $\pm$ die Elemente des Wassers von einander unterscheiden.

Nimmt man die Grösse dieser Wasserdifferenz zum Ausgangspunkt, so erhält man für

Melin:			*Quercitrin:*		
C_{18}	H_{12}	O_{12}	C_{18}	H_{10}	O_{10} *)

welche verlangen in 100 Theilen:

50,0	5,5	44,5	54,5	5,0	40,5 *)

Stehen nun aber beide Körper in einer so nahen Beziehung zu einander, so erscheint es gewiss zweckmässig, ihre Zusammengehörigkeit auch in der Benennung hervortreten zu lassen, und könnte man desshalb das Quercitrin nicht unpassend *Quercimelin* nennen.

Verwandlung des Melins und Quercimelins in Meletin (Quercetin).

Wenn die von Rigaud für das Quercitrin aufgestellte Formel nicht annehmbar ist, dann kann auch entweder der Vorgang bei der Bildung des Meletins nicht der sein, wie ihn Rigaud, gestützt auf diese Formel, dargestellt hat, oder es muss das Meletin eine andere als die bis jetzt angenommene Zusammensetzung haben. Hierüber Versuche anzustellen, war sonach unerlässlich.

Nach Rigaud enthalten 100 Theile *Meletin* im Mittel aus 4 Analysen

C 59,23 H 4,13 O 36,64.

Aus 100 Theilen Quercitrin (ob wasserfrei oder nicht?) erhielt er zwischen 60,17 bis 64,44, im Mittel 61,44 Meletin; an Zucker dagegen zwischen 43,57 und 44,99, im Mittel 44,35. Hlasiwetz**) hat aus Rutinsäure 44,5 p.C. Zucker bestimmt. Die Menge des erstern wurde durch Wägung, die des letztern durch Titriren mit Fehling'scher Kupferlösung gefunden.

100 Theile *Zucker* enthielten (Mittel aus 2 Analysen):

C 34,54 H 7,47 O 57,99.

Ausser diesen beiden Körpern wird nach Rigaud's ausdrücklicher Versicherung, bei der Spaltung des Quercitrins kein anderes Product gebildet.

Ich verprach mir vom Titriren keinen sichern Erfolg, weil die Kupferlösung nicht allein auf verschiedene Zucker-

*) Nr. 3 und 4 enthalten ½ At. Wasser weniger.

**) Dies. Journ. LXVII. S. 116.

arten verschieden, sondern auch auf andere Körper ebenso wirkt, wie auf Zucker. Desshalb beschränkte ich mich in der Hauptsache auf die Bestimmung des Meletins, welche indessen, wie man sehen wird, auch ihre Unsicherheit hat.

Nachdem ich die Beobachtung gemacht hatte, dass die Spaltung des Melins mit grosser Schnelligkeit vor sich geht, wenn man absoluten Alkohol, oder 80procentigen Weingeist und Salzsäure verwendet, habe ich mehrere Versuche auf diese Weise, andere aber auch mit Wasser und Schwefelsäure ausgeführt. Melin und Quercimelin wurden vollständig getrocknet angewendet, das gebildete Meletin auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt, bei derselben Temperatur getrocknet und gewogen.

1. 2,366 *Melin* lieferten 1,825 Meletin = 77,1 p.C.
2. 3,236 „ „ 2,553 „ = 78,8 „

In beiden Fällen waren gleichgrosse Mengen Wasser, nämlich 400 C.C. und in 1) 20 Tropfen rectificirte Schwefelsäure; in 2) 50 Tropfen reine Salzsäure angewendet. Das Gemisch war im Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt worden und hatte dann über Nacht gestanden.

3. 1,663 Melin wurden mit 50 C.C. Weingeist von 80 p.C. und 50 Tropfen Salzsäure kaum eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt, im Uebrigen wie die vorhergehenden Proben behandelt und der Weingeist schliesslich verdunstet. Gewicht des Meletins 0,978 = 58,809.

4. 1,795 *Melin* mit absolutem Alkohol übrigens wie 3;
Gewicht des Meletins 1,094 = 60,9 pC.
5. 0,242 „ „ „ Meletin 0,137 = 56,6 „
6. 1,176 „ „ „ „ 0,628 = 53,3 „
7. 0,599 *Quercimelin* = 0,377 Meletin = 62,9 „

Eine grössere Sicherheit in der Bestimmung der Meletinmengen lässt sich erst dann erwarten, wenn ein Mittel gefunden sein wird, durch welches das Ende des Spaltungsprocesses leicht und bestimmt erkannt werden kann. Denn während dieser augenscheinlich in den beiden ersten Versuchen noch nicht vollendet war, scheint in einigen andern die Wirkung der Säuren zu weit gegangen zu sein. Ich halte daher diese Bestimmungen für den Augenblick noch

nicht geeignet, um als Anhaltepunkt für Aufstellung einer Formel zu dienen.

Ebensowenig ist diess mit der Bestimmung der Zuckermengen der Fall. Denn sowohl dieser fragliche Zucker, als auch das Meletin sind beim Erwärmen mit Säuren veränderlich.

In Versuch 7, welcher mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure durch zweistündiges Kochen angestellt wurde, suchte ich die Zuckermenge direct zu ermitteln. Das Filtrat wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das wieder Filtrirte mit Kohlensäure behandelt, dann im Vacuum verdunstet und zuletzt bei 100° vollständig ausgetrocknet. Das Gewicht des schwärzlich gefärbten Rückstandes betrug 0,1525 d. i. 25,4 p.C. In vielen andern Versuchen, wo ich den Zucker für die Analyse darzustellen versuchte, erhielt ich ebenfalls stets dunkel gefärbte Rückstände, welche theils fade süsslich, theils sogar bitterlich und manchmal ganz assamarähnlich schmeckten. Dass etwas Aehnliches auch bei Rigaud stattgefunden habe, lässt sich voraussetzen, er würde sonst nicht nöthig gehabt haben mit Thierkohle, wie er gethan hat, zu entfärben. Ich habe die Anwendung der Letzteren absichtlich vermieden, weil es mir für die Erkenntniss des Vorgangs unangemessen erschien.

Die Analyse mehrerer von verschiedenen Bereitungen stammender solcher bei 100° getrockneter Producte haben Folgendes ergeben:

1.	0,144	= 0,244	Kohlensäure	und 0,091	Wasser,
2.	0,177	= 0,2785	„	„ 0,1125	„
3.	0,1995	= 0,3454	„	„ 0,1145	„

100 Theile von	1.	2.	3.	enthielten:
C	46,2,	42,9,	47,6,	
H	7,0,	7,0,	6,3,	
O	46,8	50,1,	46,1.	

Das Meletin wird beim Erhitzen mit Säuren, insbesondere mit Salzsäure, braun; in Folge dessen hatte sich denn auch 5) stark gefärbt.

Rigaud, welcher dieses Braunwerden (bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure) ebenfalls beobachtet hat, versichert auf Grund einer mit braun gewordenem Material

angestellten Analyse, dass hierbei eine chemische Veränderung nicht stattgefunden habe. Meine Versuche haben mir andere Resultate geliefert: 0,082 von 5. = 0,1685 Kohlensäure und 0,0335 Wasser; in 100 Theilen C 61,646, H 4,536, O 33,818.

Um weiteren Aufschluss über diese Veränderung zu erhalten, erhitzte ich 12 Stunden lang, unter zeitweiligem Ersatz des verdunstenden Alkohols, schon fertiges Meletin mit Salzsäure und verdünntem Weingeist. Das braune Product liess unter dem Mikroskop zwar noch Krystalle von Meletin erkennen, bestand aber zum grössten Theile aus amorphen Körnern. Ohne es vorher innig zu mengen, wurden damit die folgenden Analysen gemacht:

		Kohlensäure		Wasser
a) 0,284	=	0,6505 Kohlensäure	und	0,1295 Wasser.
b) 0,2145	=	0,492 „	„	0,100 „
c) 0,1565	=	0,3625 „	„	0,073 „

100 Th. von	a.	b.	c.	enthielten:
C	62,429	62,710	63,169	
H	5,066	5,179	5,182	
O	32,505	32,111	31,649	

Die gemischte Beschaffenheit des Products, welche durch die mikroskopische Beobachtung schon erkannt worden war, spricht sich auch in den Analysen aus. c. scheint indessen wenig oder kein Meletin beigemischt enthalten zu haben, und stimmt sehr nahe mit der Ulminsäure nach Mulder*) und einem von mir**) aus Rohrzucker dargestellten braunen Körper überein. Man kann daher das braune Zersetzungsproduct des Meletins durch Säuren *Melulmin* nennen.

Wenn nun ein Zersetzungsproduct, wie es die vorstehenden Analysen beweisen, mehr Wasserstoff enthält als die Substanz, aus der es entstanden ist, so muss nothwendigerweise gleichzeitig ein zweites sauerstoffreicheres Product gebildet werden. Meine Nachforschungen haben mich zur Erkennung desselben geführt; es ist *Ameisensäure*, begleitet von etwas Kohlensäure.

*) Dies. Journ XXI, 203.
**) *Ann. d. Chem.* u. Pharm. XXX, 84.

Eigenschaften des Meletin.

Krystalle. Diese besitzen grosse Aehnlichkeit mit denen des Quercimelins und wirken, wie diese, stark auf polarisirtes Licht.

Farbe. Die Farbe ist gelb mit einem Stich ins Grünliche oder Röthliche (letzteres wohl nur, wenn es Melulmin enthält).

Geschmack, trocken, nicht bemerkbar, in Lösung an intensiver Bitterkeit den Lösungen von Chinin Nichts nachgebend.

Schmelzbarkeit. Ich habe es bis auf 200° erhitzt, ohne dass eine Schmelzung eingetreten wäre. Die Farbe wurde aber dunkler, es entwickelte sich ein eigenthümlicher Geruch und eine geringe Menge Wasser, welches sauer reagirte und Silberlösung wie Ameisensäure reducirte. Das erhitzte Material löste sich nicht mehr vollständig in kochendem absoluten Alkohol, sondern hinterliess einen braunen Körper (Melulmin?). Die Farbe der Lösung war braun und ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung nicht mehr die des reinen Meletins.

Das Verhalten gegen alkalische Kupferlösung ist besonders wichtig, indem es mit dem des Zuckers vollkommen übereinstimmt, was Rigaud entgangen ist. Ganz so verhält sich auch das Melulmin.

Löslichkeit. 1 Meletin löst sich in 18,2 kochenden und 229,2 kalten absoluten Alkohols.

Zusammensetzung des Meletins.

1.	0,221	=	0,4835	Kohlensäure und	0,075	Wasser.
2.	0,1505	=	0,326	,, ,,	0,0535	,,
3.	0,1505	=	0,330	,, ,,	0,0520	,,
4.	0,1765	=	0,3885	,, ,,	0,0625	,,
5.	0,1445	=	0,320	,, ,,	0,055	,,
6.	0,2625	=	0,5635	,, ,,	0,0965	,,

1. und 2. stammten aus Quercitronrinde und waren aus dieser direct nach Rochleders Vorschrift erhalten worden. 1. ist überdiess bei 100°, 2. bei 105° getrocknet; letzteres von Herrn Schmidt analysirt; 3. und 4. aus Melin in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt; 5. dasselbe durch

partielle Fällung mit Bleioxydhydrat gereinigt; 6. durch Schmelzung von Quercimelin erhalten und amorph.

In 100 Theilen enthalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	59,638	59,063	59,800	60,028	60,394	58,5
H	3,764	3,949	3,838	3,934	4,229	4,0
O	36,598	36,988	36,362	36,038	35,377	37,5

6. enthielt ohne Zweifel noch unverändertes Quercimelin.

Die Formel für das Meletin.

Rigaud hat die Formel $C_{24}H_9O_{11}$ aus seinen Analysen und nach seinen Ansichten über den Spaltungsvorgang, dem es seine Entstehung verdankt, berechnet.

Sie verlangt in 100 Theilen: C 59,75, H 3,73, O 36,52 und stimmt auch mit meinen Analysen 1—4, deren Mittel ist C 59,77, H 3,86, O 36,37.

Die Analyse 5 verlangt zwar eine andere Formel, doch sehe ich von Aufstellung einer solchen vorläufig ab, weil ich die Reinigung des Meletins mit grösseren Quantitäten zu wiederholen beabsichtige, vorzüglich aber, weil ich mit dem Studium des Spaltungsprocesses noch beschäftigt bin.

Unbeschadet dessen scheint jedoch schon jetzt so viel fest zu stehen, dass in dem Meletin ein grösseres Sauerstoffverhältniss vorhanden ist als in dem Melin. Wenn aber eine Verbindung in zwei andere zerfällt, wovon die eine das gleiche, die zweite ein grösseres Sauerstoffverhältniss aufweist als sie selbst, so muss entweder Sauerstoff von Aussen aufgenommen oder ein drittes wasserstoffreicheres Product zugleich entstanden sein.

Um mich zu versichern, ob das Erstere der Fall sei oder nicht, habe ich die Spaltung des Melins in einer Atmosphäre sorgfältig von Sauerstoff gereinigten Wasserstoffs vorgenommen. Die Zusammensetzung des Products ist unter 3, 4 und 5 vorstehender Analysen aufgeführt, und zeigt, dass das Meletin seinen Sauerstoffüberschuss aus einer anderen Quelle als der Luft entnimmt. Sonach muss nothwendiger Weise ein drittes Spaltungsproduct gebildet werden, welches Rigaud nicht beobachtet hat. Nach meinen bis jetzt gemachten Beobachtungen muss ich

schliessen, dass diess Melulmin ist. Dafür sprechen die von mir mitgetheilten Analysen des zweiten Spaltungsproductes (des Zuckers) und selbst die von Rigaud, welche ebenfalls deutlich einen Ueberschuss von Wasserstoff erkennen lassen. Ausser dem Melulmin tritt überdiess Ameisensäure mit Kohlensäure bei der Spaltung des Melins auf, sie mag bei Zutritt oder Abschluss der Luft ausgeführt werden. Es scheint überhaupt die Ameisensäure eine grössere Rolle bei diesem Vorgange zu spielen, denn man kann, worauf ich für jetzt nur hinweisen will, das Meletin betrachten als ein sehr wasserarmes Kohlenhydrat, zu welchem die Elemente von Ameisensäure hinzugetreten sind. Wenn aber die Elemente der Ameisensäure von Melin oder Quercimelin hinweggedacht werden, so bleibt Melulmin, d. h. man kann sich denken, dass bei der Spaltung des Ersteren ein Theil die Elemente der Ameisensäure abgiebt und diese sich mit einem anderen Antheile vereinigen, um damit Meletin zu bilden. Dabei werden die Elemente vom Wasser eliminirt und verbinden sich mit einem dritten Antheile zu Gummi oder Zucker. Unter dieser Voraussetzung müsste das Meletin die Formel $C_{20}H_7O_9$ erhalten, welche in 100 Theilen C 60,3, H 3,5, O 36,2 verlangt und gleich ist $C_{18}H_{12}O_{12} + C_2HO_3 - 6HO$.

Man könnte fragen, wie ich denn mit diesen Ansichten die Spaltung des Meletins in Meletinsäure (Quercetinsäure) und Phloroglucin in Einklang bringen könne. Obgleich ich auch auf diesen Punkt einzugehen mir für spätere Zeit vorbehalte, so glaube ich doch jetzt schon mich dahin aussprechen zu können, dass die Spaltung des Melin und die des Meletins zwei von einander ganz unabhängige, also auch ganz selbständig zu behandelnde Vorgänge sind. Eben desswegen kann aber dem letzteren ein nothwendiger Einfluss auf die Gestaltung der Formel des Melins nicht zugestanden werden. Es ist sogar nach meiner Ueberzeugung nicht bloss häufig unausführbar, sondern im Allgemeinen ganz unstatthaft, die Formel einer Verbindung bei jeder neuen Veränderung, welche man an ihr beobachtet, umzugestalten, um zu einer glatten Zersetzungsgleichung zu gelangen. Welche Formel müsste da z. B. die Holzfaser

erhalten, wenn alle Spaltungsvorgänge, welche nur allein die Wärme an ihr hervorruft, darin einen Ausdruck finden sollten?!

Hlasiwetz scheint überdiess bei Aufstellung seiner Formel ganz übersehen zu haben, dass Meletinsäure und Meletin die gleiche procentische Zusammensetzung haben; dass es somit mindestens eben so nothwendig war, dieses als das von ihm ins Auge gefasste Verhältniss in der Formel hervortreten zu lassen.

Veränderungsproducte des Melins und Meletins.

Durch Oxydation. Melin wird, wenn nicht vollkommen rein, am Lichte merklich grün; am Quercitrin habe ich etwas Aehnliches bis jetzt nicht beobachtet, wohl aber in auffallender Weise bei *einer* Probe Meletin. Die Einwirkung der Alkalien auf diese Körper bei Zutritt von Luft, welche darin besteht, dass sie die Oxydation derselben veranlasst, hat bis jetzt die Darstellung einer Alkaliverbindung des Melins verhindert. Es gelingt jedoch leicht, eine solche zu erzeugen, wenn man alkoholische Lösungen auf einander wirken lässt, weil im Alkohol die neugebildete Verbindung unlöslich ist.

Ein auf solche Weise erhaltenes Natronsalz besass eine granatrothe Farbe. Bei der Aufbewahrung in einem nicht verschlossenen Gefässe war es jedoch stellenweise braun geworden und erweicht. Die directe Analyse scheiterte an der Unmöglichkeit, die letzten Antheile der während der Operation schmelzenden Masse vollständig zu verbrennen. Die Natronverbindung wurde daher in eine Bleiverbindung verwandelt und diese, bei 100° getrocknet, analysirt:
0,494 = 0,4025 Kohlensäure, 0,097 Wasser u. 0,2728 Bleioxyd.

100 Theile enthielten demnach

	von der Verbindung:	von der org. Substanz:
C	22,220	49,622
H	2,180	4,868
O	20,378	45,510
PbO	55,222	—

Das Melin hat sonach Wasserstoff verloren und Sauerstoff aufgenommen.

Aehnlich wie Alkalien wirkt Baryt. Ich kochte mit überschüssigem Barytwasser Melin längere Zeit und filtrirte, ohne den unlöslichen Theil weiter zu berücksichtigen, nur die braune Lösung ab, welche ich mit Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreite und eindampfte. Von dem trocknen Rückstand lieferten

0,245, 0,104 kohlensauren Baryt = 0,0257 Kohlensäure,
durch Verbrennung direct 0,2655 „
und 0,0715 Wasser.

100 Th. der Verbindung,		der organ. Substanz enth.:
C	32,408	47,66
H	3,240	4,76
O	32,393	47,58
BaO	31,959	—

Hier ist, wie man sofort erkennt, die Oxydation noch weiter vorgeschritten, als in dem vorhergehenden Beispiele.

Auffallend kräftig wirkt Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das mit Wasser angerührte Melin. Es entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach dem Eintrocknen einen braunen, amorphen Körper hinterlässt:

0,1895 = 0,3445 Kohlensäure und 0,077 Wasser.

100 Theile = C 49,577, H 4,511, O 45,912.

Dieser Körper hat sonach, bei ganz verschiedenen Eigenschaften, dieselbe Zusammensetzung, wie das in der Natronverbindung veränderte Melin.

Durch Reduction. Weitaus die interessanteste Veränderung erleidet das Melin, wie auch das Meletin, in Gegenwart von Wasser oder gelöst in Weingeist durch Natriumamalgam. Es entsteht nämlich ein prächtig rother Körper, welcher durch Alkalien und Bleizuckerlösung grün, durch Säuren wieder roth gefärbt wird.

Indem ich die nähere Beschreibung seiner Darstellung und seiner Eigenschaften für eine spätere Veröffentlichung verspare, will ich nur die mit einer geringen Menge bis jetzt allein angestellte Analyse mittheilen, welche zeigt, dass dieser Körper vom Carthamin sich nur durch ein Plus von Wasser unterscheidet. Ich werde ihn desshalb, als neben dem Carthamin stehend, der bequemeren Bezeichnung wegen *Paracarthamin* nennen.

0,0605 (bei 100° getrocknet) = 0,1225 Kohlensäure und 0,032 Wasser, also in 100 Theilen: C 55,206, H 5,867, O 38,927.

In meiner früheren Arbeit schon habe ich die Beziehung zwischen Melin und Carthamin durch Melin + Buttersäure = Carthamin ausgedrückt, was allgemein betrachtet einem Reductionsprocess gleich ist.

Dem Melin nahe stehende Körper.

Gleichwie Traubenzucker und Rohrzucker, so sind auch Melin und Quercitrin nur die Repräsentanten einer grossen natürlichen Familie, der *Melingruppe*, deren Glieder, durch Merkmale der Species sich unterscheidend, in den wichtigsten Gattungscharakteren übereinstimmen.

Als hierher gehörig nenne ich zuerst die *Farbstoffe des Strohs und des gelben Schleimpilzes* (*Aethalium flavum*), die ich selbst untersucht habe. Beide sind unkrystallisirbar, stehen also zum Melin in dem Verhältnisse, wie Schleimzucker zu den krystallisirbaren Zuckerarten. Der erstere ist von blasser Farbe und leicht veränderlich; der letztere hochgelb gefärbt, und so viel ich zu beobachten in der Lage war, von grösserer Beständigkeit. Ihm fehlt übrigens ein, wie es scheint, allgemeines Merkmal der Melingruppe, nämlich das Günwerden mit Eisenchlorid. Das schwer in nur einigermaassen genügender Menge zu beschaffende Rohmaterial braucht nur mit absolutem Alkohol extrahirt zu werden, um den Farbstoff auszuziehen. Der Strohfarbstoff ist nur durch mehrfach wiederholte partielle Fällungen mit Bleiessig zur Analyse geeignet zu erhalten. Von Beiden wurden die bei 105° getrockneten Bleiverbindungen analysirt.

Vom *Strohfarbstoffe* lieferten:

1. 0,355. 0,405 Kohlensäure, 0,101 Wasser u. 0,188 Bleioxyd.
2. 0,590. 0,690 „ 0,171 „ „ 0,226 „

Beide Analysen sind von Herrn Schmidt ausgeführt.

In 100 Th. der Bleiverbindung, von	1.	2.	der organ. Substanz im Mittel:
C	31,098	31,864	51,2
H	3,155	3,147	5,1
O	26,874	26,684	43,7
PbO	38,873	38,305	—

Vom *Aethaliumfarbstoff* lieferten 0,390 Grm. 0,198 Kohlensäure, 0,048 Wasser und 0,280 Bleioxyd, in 100 Theilen

	der Bleiverbindung:	der org. Substanz:
C	13,846	50,9
H	1,366	5,0
O	12,942	44,1
PbO	71,846	—

Wenn man erwägt, dass die gelbe Farbe des Strohs übrig bleibt, nachdem die grüne Farbe des jungen Stengels verschwunden ist, so scheint es kaum zweifelhaft, dass das Melin oder ein Glied der Melingruppe *die Grundlage des Phytochlors* bildet, und dass *das Gelb der herbstlichen Blätter* entweder mit dem Strohfarbstoffe identisch ist, oder doch ebenfalls zur Melingruppe gehört. Dadurch gewinnt aber diese noch mehr an Interesse und Wichtigkeit, die kaum erhöht werden können durch Hinzufügung des *Safflorgelbs*, des *Morindins*, des *Morindons* und des *Gentianins*, welche ganz unzweifelhaft hierher gehören. Das Erstere ist nach Schlieper's Analyse offenbar unkrystallisirbares Melin; das Morindin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Quercimelin; und das Morindon, welches nach Anderson nur im Wassergehalte vom Morindin verschieden ist, stimmt in der Zusammensetzung mit dem Gentianin überein.

Als Hlasiwetz die Identität des Melins und Quercimelins darzulegen sich bemühte, unterzog er sich nur der Aufgabe, welche jeder Chemiker und Naturforscher überhaupt als eine der wichtigsten anerkennt, den Zusammenhang der Erscheinungen aufzudecken und isolirte Thatsachen nach ihrer Zusammengehörigkeit zu vereinen. Um so mehr freue ich mich, dass meine Widerlegung seiner Ansicht das Mittel geworden ist, den Zweck nur um so vollständiger zu erreichen, indem sie zur Aufstellung der Melingruppe geführt hat. Ich fühle mich aber eben dadurch veranlasst, auf einige noch weiter gehende, nichtsdestoweniger aber nahe liegende Beziehungen zum Schlusse aufmerksam zu machen; es sind die Beziehungen, in denen die Melingruppe zu einigen anderen oder Verbindungen steht.

Die Verwandtschaft der Ersteren mit der Gruppe der Kohlenhydrate, aus welcher sie in den Pflanzen sehr wahrscheinlich hervorgeht, liegt nach dem bereits Angeführten klar genug vor. Dass das Meletin = Melin + Ameisensäure — 6 Wasser sei, ist ebenfalls bereits angeführt worden. Es ist aber zu erwähnen, dass das Meletin nicht isolirt dasteht, sondern mit dem Morin zusammengehört, welches sich als Meletin + 2 Wasser betrachten lässt. Die Formel $C_{20}H_9O_{11}$, welche ihm nach dieser Anschauungsweise gegeben werden muss, erfordert in 100 Theilen C 55,2, H 4,1, O 40,7, und ist somit den Wagner'schen Analysen ganz angemessen. Das Tannin steht aber zum Meletin in einer ähnlichen Beziehung, wie dieses selbst zum Melin; man kann es nämlich ansehen als Meletin + Ameisensäure + Wasser. Die Formel $C_{22}H_{10}O_{14}$, welche diess ausdrückt, stimmt auch vollkommen mit den Analysen von Liebig und Pelouze, denn sie verlangt in 100 Theilen C 54,4, H 4,3, O 41,3. Wie sehr diese Anschauungsweise durch die zwischen den zusammengestellten Körpern thatsächlich vorhandenen Aehnlichkeiten berechtigt ist, braucht nicht erst nachgewiesen zu werden.

In einem nicht zu verkennenden Zusammenhange mit der Melingruppe stehen ferner Schunck's Rubian und Rochleder's Ruberythrinsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Quercimelin besitzen; sowie Alizarin und Purpurin, welche indessen wahrscheinlich der nächsten Gruppe angehören.

Nicht ganz so einfach, doch nach meiner Meinung nicht minder begründet, ist die Beziehung, welche zwischen der Melingruppe und einigen Verbindungen sich nachweisen lässt, die man die Hämatingruppe nennen könnte. Das Hämatin ist nämlich = 2 Melin — 1 Aepfelsäure — 8 Wasser und differirt von der Chrysophansäure durch $2\frac{1}{2}$, von der Carthaminsäure durch 4 Atome Wasser. In vollem Einklange mit den vorhandenen Analysen kann nämlich Erstere die Formel $C_{32}H_{11\frac{1}{2}}O_{9\frac{1}{2}}$ (oder $C_{64}H_{32}O_{19}$), Letztere die Formel $C_{32}H_{18}O_{16}$ erhalten.

XLI.

Krystallisirbarer mannitähnlicher Stoff aus *Evonymus europaeus.*

Von

Dr. W. Kubel.

Seit längerer Zeit ist Herr Forstrath Hartig mit der Untersuchung der Schröpfsäfte und des Inhaltes der Cambialschicht verschiedener Bäume beschäftigt und dabei zu interessanten krystallisirten Körpern gelangt, die er die Güte gehabt hat, mir zur chemischen Untersuchung mitzutheilen. Die meisten derselben konnten bisher nur in sehr geringer Menge gewonnen werden. Aus den Zweigen von *Evonymus europaeus* wurde eine grössere Menge eines solchen krystallisirten Körpers dargestellt, auf welchen sich vorläufig allein die Untersuchung erstreckt hat.

Man erhält den Körper aus der Cambialschicht der dickeren Zweige. Dieselben werden im Frühjahre im frischen Zustande von der äusseren grünen Rinde befreit, dann wird mit einem Messer die darunter liegende Schicht bis auf das Holz abgeschabt und die so erhaltene Masse mit starkem Alkohol, circa 80° Trall., übergossen. Nach nicht sehr langem Stehen, etwa ½ Stunde, wird ausgepresst, filtrirt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wo eine Menge kleiner Krystalle anschiessen. Diese haben durchaus keine Aehnlichkeit mit Mannitkrystallen; unter dem Mikroskop erscheinen sie meist als Nadeln mit stark gekrümmten Seitenflächen, doppelt kahnförmig. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Anwendung von wenig Thierkohle werden sie leicht vollständig rein erhalten und bilden dann farblose Krystalle von starkem Glasglanz, dem 2 und 1 gliedrigen System angehörend mit vorherrschender Säule. Die Krystalle lösen sich ziemlich leicht in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in verdünntem Wein[illegible] [illegible]n absolutem Weingeist und Aether sind sie so gut [illegible]

Die wässrige Lösung ist ohne Reaction auf Lakmuspapier, fast ganz geschmacklos, die Polarisationsebene wurde durch eine 10 procentige Lösung nicht abgelenkt. Die Krystalle enthalten kein Wasser, sie verloren bei 110° C. nicht am Gewicht. Bei 182° C. schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen schwärzt sich die geschmolzene Masse und verbrennt auf dem Platinblech unter Entwickelung von Caramelgeruch. Beim Erhitzen im Glasröhrchen entwickeln sich saure Dämpfe. In wässriger Lösung verhindert der Körper die Abscheidung des Kupferoxyds aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch Kali, es scheidet sich beim Kochen jedoch kein Kupferoxydul ab, auch nicht, nachdem der Körper vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht war. Silberlösung wird in der Wärme reducirt. Alle Reactionen stimmen darnach mit denen des Mannits überein, mit dem der neue Körper auch eine gleiche Zusammensetzung hat, wie nachstehende Analysen bewiesen haben.

I. 0,240 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,346 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0943 Grm. Kohlenstoff und 0,165 Wasser, entsprechend 0,018 Wasserstoff.

II. 0,2735 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,394 Kohlensäure, entsprechend 0,1074 Kohlenstoff und 0,190 Wasser, entsprechend 0,0211 Wasser.

Durch mehrfache Krystallisation vollständig rein erhaltener Mannit aus Manna gab folgende Zahlen:

0,218 Grm. Mannit gaben 0,316 Kohlensäure, entsprechend 0,086 Kohlenstoff und 0,154 Wasser, entsprechend 0,0171 Wasserstoff.

Die Formel für Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$, verlangt:

	Berechnet.	Gefunden für Mannit.	für Zucker aus Evonymus.	
			I.	II.
Kohlenstoff	39,56	39,45	39,29	39,26
Wasserstoff	7,69	7,84	7,50	7,71

Stickstoff war in dem Körper nicht enthalten.

Aus vorstehender Untersuchung folgt, dass der neue Körper dieselbe Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften wie Mannit hat, sich aber wesentlich durch ganz

verschiedene Krystallform und höheren Schmelzpunkt von ihm unterscheidet. Seiner Aehnlichkeit mit dem Mannit und seiner Abstammung wegen wurde ihm der Name *Evonymit* gegeben.

Gegenwärtig bin ich mit der Untersuchung zweier krystallisirter Körper aus *Pinus Larix* beschäftigt.

Braunschweig, im April 1862.

XLII.
Ueber Phensäure und Benzin.

Von

A. Riche.

(Compt. rend. t. LIII, p. 586.)

Bekanntlich hat Cannizaro (dies. Journ. LXVII, 270) den Benzoëalkohol mittelst des Toluylchlorürs, $C_{14}H_7Cl$, erhalten. Es lag nahe, zu glauben, dass das Benzin und die homologen Kohlenwasserstoffe sich dem Toluol ähnlich verhalten möchten. Indessen bestätigte sich diess beim Benzin nicht, ich fand aber, dass man von den Derivaten der Phensäure zum Benzin und seinen Derivaten gelangt, und beide also in dieselbe organische Reihe gehören.

Um die dem Benzin, $C_{12}H_6$, entsprechende Verbindung $C_{12}H_5Cl$, darzustellen, habe ich mehrere Methoden versucht. Die Behandlung des Benzins mit Chlor giebt verschiedene Producte, aus denen die gesuchte Verbindung nicht rein erhalten werden konnte. Bei Behandlung von gechlorter Benzoësäure mit Kalk wurde nur Benzin erhalten. Endlich liess ich Phosphorchlorid auf Phensäure wirken, um den wenig bekannten als Phenylchlorür betrachteten Körper zu erhalten. Bei Anwendung von 60 Grm. Phosphorchlorid und 120 Grm. Phensäure destillirte das bei 137° siedende Phenylchlorür leicht über und es blieb, wie Scrugham angegeben hat, phosphorsaures Phenyl zurück. Der Name

Phenylchlorür ist unpassend, diese Verbindung wird besser als Einfach-Chlorbenzin bezeichnet. Sie wird von essigsaurem Silber oder essigsaurem Kali in weingeistiger Lösung nicht angegriffen, und gestattet also nicht die Phensäure daraus zu regeneriren. Ebenso reagirt sie nicht auf Ammoniak, um eine Basis zu bilden. Beim Erhitzen mit Natrium giebt sie Benzin und eine harzige Substanz, die im Rückstande bleibt und durch Säuren gefällt werden kann.

Der Uebergang von der Phensäure zum Benzin geht noch regelmässiger in folgender Weise vor sich.

Das Einfach-Chlorbenzin wird leicht von concentrirter Salpetersäure angegriffen. Beim Sieden damit bildet sich leicht ein nitrirtes Oel, das beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Diese sind Benzin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Chlor, das andere durch NO_4 ersetzt ist $= C_{12}H_4Cl(NO_4)$, es ist diese Verbindung das Chlornitrobenzin. Es krystallisirt sehr schön in langen Nadeln, schmilzt bei 78° und erstarrt bei 74°. Wasser, selbst siedendes, löst nur sehr wenig davon auf; es ist reichlich löslich in siedendem Alkohol und Aether. Die Säure greift es wenig an; aus der Lösung in Salpetersäure wird es durch Wasser gefällt. Die fixen Alkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung bräunen sich mit der Verbindung wie mit dem Nitrobenzin.

Die Wirkung der reducirenden Mittel, z. B. des Ammonium-Sulfhydrat, lässt keinen Zweifel hinsichtlich der Constitution der Verbindung. Sie bildet damit eine feste Basis vom Geruche des Anilin. Ihr Schmelzpunkt und ihre Reaction auf Eisen- und Kupfersalze zeigen, dass es Chloranilin ist, das hiernach direct aus den Körpern dieser Reihe erhalten werden kann.

Ich habe auch die entsprechende Bromverbindung untersucht. Das Phosphorbromür greift die Phensäure wie das Phosphorchlorür an. Werden 90 Grm. Phosphorbromür und 120 Grm. Phensäure destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach wiederholter Behandlung mit Wasser und Kali den Geruch des Einfach-Chlorbenzins annimmt. Sie ist aber nicht das reine Einfach-Brombenzin, ihr Siedepunkt

steigt von 155° auf 166° ohne irgendwo stationär zu bleiben, und sie giebt bei der Analyse 2—3 p.C. Kohlenstoff zu viel. Diese Substanz verändert sich nicht beim tagelang fortgesetzten Sieden mit essigsaurem Silber oder einer alkoholischen Lösung von Kali. Auch Ammoniak greift sie bei 150° in einer verschlossenen Röhre nicht an. Mit Natrium giebt sie Benzin, gegen Salpetersäure verhält sie sich ebenfalls wie die Chlorverbindung.

Die Phensäure, welche auch Phenylalkohol genannt wird, giebt dem Vorstehenden zufolge Producte, die verschieden sind von denen, welche die Alkohole und die gewöhnlichen Säuren liefern. Es wird dadurch die Ansicht Berthelot's unterstützt, welcher die Phensäure als eine eigenthümliche Verbindung, als den Typus einer bis jetzt wenig bekannten Classe von Verbindungen betrachtet, die er *Phenole* nennt.

XLIII.

Bildung von Acetylen durch directe Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Von

Berthelot.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIV, p. 640.*)

Die Kohlenwasserstoffe und die Alkohole sind der Ausgangspunkt für die Bildung anderer organischer Verbindungen, und nachdem mir die Synthese der Alkohole und ihrer Aether mittelst der Kohlenwasserstoffe gelungen war, suchte ich auch die Kohlenwasserstoffe selbst aus ihren Elementen zu bilden. Es war wenig Hoffnung, dass die directe Vereinigung beider gelingen werde, da der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur gegen Reagentien ganz indifferent ist, bei Glühhitze aber, wo diese Indifferenz ver-

schwindet, die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe meist zersetzt werden. Nur das Acetylen, das weniger Wasserstoff und zwar nur sein gleiches Volum davon ohne Condensation enthält, C_4H_2 = 4 Vol.; H_2 = 4 Vol., macht hiervon eine Ausnahme; es ist der beständigste Kohlenwasserstoff. Es bildet sich in reichlicher Menge aus ölbildendem Gas und Sumpfgas unter dem Einflusse der Hitze oder des Inductionsfunkens. So war einige Aussicht, dass es gelingen werde, dasselbe direct aus seinen Elementen bilden zu können.

Zur Darstellung reiner wasserstofffreier Kohle, die bekanntlich durch blosses Glühen nicht erhalten werden kann, wurde Gaskohle, die immer etwas theerartige Substanz enthält, im Chlorstrom anderthalb Stunden geglüht.

Blosses Erhitzen der reinen Kohle in reinem Wasserstoffgas gab keinen Erfolg. Selbst bei einer Erhitzung bis zum Schmelzen der Porcellanröhre in Deville's Ofen konnte keine Spur von Acetylen erhalten werden.

Es wurde ferner der Inductionsfunke angewendet, theils mit geglühter, theils mit sehr feinzertheilter durch Zersetzung von Sumpfgas im Apparat selbst erhaltener Kohle. Der Versuch misslang ebenfalls, wahrscheinlich weil die Kohle durch den Funken nicht hinreichend erhitzt wurde.

Ich benutzte endlich die elektrische Säule und den Lichtbogen, welcher sich zwischen zwei Kohlespitzen unter mächtiger Temperaturerhöhung und Ueberführung der Kohle von einem Pole zum anderen erzeugt. Die Kohlespitzen wurden auf die angegebene Weise durch Glühen im Chlorstrom gereinigt*). Der Versuch gelang vollkommen. Es entstand sofort Acetylen, dessen Bildung fortdauerte, so lange der elektrische Bogen überging, und bis die Kohlespitzen zerstört sind.

$$C_4 + H_2 = C_4H_2 \text{ Acetylen.}$$

Das sich bildende Acetylen wird in einer ammoniakalischen Kupferlösung condensirt, in welcher es den bekannten

---

*) 1,078 Grm. der gereinigten Kohle gaben beim Verbrennen in Sauerstoff 0,010 Wasser d. 1i. Milligrm. Wasserstoff, jedenfalls hygroskopische Feuchtigkeit.

rothen Niederschlag erzeugt. Es bildeten sich bei meinen, auch vor der Pariser Akademie ausgeführten Versuchen, etwa 10 C.C. Acetylen in der Minute, indem etwa halb so viel Kohle in die Verbindung einging als mechanisch fortgerissen wurde. Behandelt man die rothe Kupferverbindung mit Salzsäure, so erhält man das reine Acetylen, das auch analysirt wurde.

Der Verf. hat früher (s. dies. Journ. LXXXI, 68) gezeigt, wie man das Acetylen durch einfache Zufügung von Wasserstoffgas in ölbildendes Gas überführen kann.

$$\underset{\text{Acetylen.}}{C_4H_2} + H_2 = \underset{\text{Oelbild. Gas.}}{C_4H_4}.$$

Mit dem ölbildenden Gas kann man Alkohol bilden, und so gelangt man in die Kette der organischen Verbindungen.

Morren hat übrigens schon 1859 (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 342) durch Behandlung von Kohle im Wasserstoffstrom mit dem Funkenstrom des Ruhmkorff'schen Apparats einen Kohlenwasserstoff erhalten, ohne jedoch seine Natur näher zu bestimmen. Es blieb auch ungewiss, ob dieselbe wirklich durch Verbindung von reinem Kohlenstoff mit Wasserstoff entstanden sei oder aus Substanzen, die der Kohle anhingen.

XLIV.

Producte der freiwilligen Zersetzung des Pyroxylins.

S. de Luca (*Compt. rend. t. LIII, p.* 298) beobachtete an einem Pyroxylin oder einer Schiessbaumwolle, welche 1859 zu Paris gekauft worden war, im Sommer 1860 eine freiwillige Zersetzung unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Das Pyroxylin war bei Abschluss des Lichts in einer mit Korkstöpsel und Wachs verschlossenen Glasflasche aufbewahrt worden, die in einem Schranke stand.

Das Pyroxylin hatte alle seine ursprünglichen Eigenschaften verloren, sah weiss, an den Rändern ein wenig gelblich aus, war teigig und klebend und schmeckte stark sauer. Mit Wasser gab es eine Emulsion, von welcher langsam eine klare Flüssigkeit abfiltrirte, die Lakmus röthete und mit Kupfer und Schwefelsäure salpetrige Dämpfe entwickelte, mit Kali oder Ammoniak stark gelb wurde, weinsaures Kupferoxyd-Kali nicht reducirte, sich mit wässriger Jodlösung nicht färbte, mit Schwefelsäure beim Erwärmen sich bräunte und mit überschüssigem Kalkwasser einen Niederschlag gab, der alle Eigenschaften des oxalsauren Kalks hatte. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Kohlensäure und Erwärmen von überschüssigem Kalk befreit reducirte nun die Kupferlösung.

Das veränderte Pyroxylin wird beim Aufbewahren unter einer Glocke neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig weiss, behält aber seine saure Eigenschaft und kann dann durch Drücken mit den Fingern zu einem Pulver zerrieben werden; es verliert dabei etwa 33 p.C. seines Gewichts. 5,346 Grm. Pyroxylin verloren vom 22. Decbr. 1860 bis 20. Juni 1861 über Schwefelsäure aufbewahrt 1,919 Grm. Beim Erwärmen bis 160° wurde eine Gewichtsabnahme von 41,8 p.C. gefunden.

2,352 Grm. dieses Pyroxylins gaben ferner:

Wasser und salpetrige Dämpfe bei 100 bis 110°	0,791 Grm.
In Aether lösliche Substanz	0,009 „
In Alkohol „ „	0,210 „
In Wasser „ „	1,227 „
In Wasser und Alkohol unlösliche Substanz	0,070 „
Verlust	0,045 „
	2,352 Grm.

Es gab daher das bei 100—110° getrocknete veränderte Pyroxylin an Alkohol ungefähr 14 p.C. seines Gewichts ab, an Wasser ungefähr 78 p.C., d. h. fast die ganze Menge seiner Trockensubstanz. Das in Wasser und Alkohol unlösliche Pyroxylin giebt also, indem es sich freiwillig zersetzt, unter dem Einflusse der sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe, neutrale und saure in Wasser und Alkohol lösliche Producte, die der Verf. zur Zeit näher untersucht.

Beim Verdampfen der wässrigen Lösung des veränderten Pyroxylins im Wasserbade erhält man eine gegen das

Ende des Verdampfens voluminöser und schwammig werdende Substanz, welche leicht, weiss, im Innern mürbe ist, äusserlich aber an den Fingern haftet, weil sie sehr hykroskopisch ist. Diese schwammige Substanz ist unlöslich in Aether, macht diesen jedoch schwach sauer, sie ist unlöslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, zum Theil aber löslich in Alkohol, und die alkoholische Lösung giebt beim Verdampfen einen Rückstand, der leicht und reichlich alkalische Kupferlösung reducirt. Der in Alkohol unlösliche Rückstand nahm in Berührung mit feuchter Luft das Ansehen einer sehr dicken Gummilösung an.

Die wässrige Lösung des veränderten Pyroxylins giebt mit ihrem achtfachen Volum Alkohol gemischt einen reichlichen flockigen Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet amorph ist, fast durchsichtig, zerreiblich und gummiähnlich, sich leicht in kaltem Wasser löst und aus dieser Lösung durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird.

Das veränderte Pyroxylin wird endlich von Salpetersäure in der Wärme unter Entwickelung salpetriger Dämpfe in Producte umgewandelt, deren wässrige Lösung durch die Salze von Blei, Silber und Quecksilber gefällt wird.

Aehnliche Beobachtungen hat M. Bonnet (*Compt. rend. t. LIII, p.* 405) gemacht:

1) Die Proben von Schiessbaumwolle, welche sich im Laboratorio des Verf. unter dem Einfluss des diffusen Lichtes zersetzt haben, waren 4 Jahre alt.

2) Die Schiessbaumwolle, welche sich zuerst zersetzte war mit einem Gemisch aus salpetersaurem Kali und Schwefelsäure, die anderen Proben aber mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt worden.

3) In 2 Fällen ging der vollständigen Zersetzung die Entwickelung röthlicher Dämpfe voraus.

4) Im ersten Falle trat die Zersetzung viel energischer ein als in dem anderen, es wurde der Stöpsel der Flasche fortgeschleudert, ja selbst ein Stück des Flaschenhalses mitgerissen, während im zweiten Falle der Stöpsel auf der Flasche blieb.

5) Der feste Rückstand der Zersetzung war in beiden Fällen verschieden, im ersteren hatte er das Ansehen einer mehr oder weniger flüssigen Masse, war blasig, fest und dem braun gebraunten Zucker ähnlich gefärbt, im zweiten Falle dagegen war er ganz compact, hart, stark zusammenhängend, elastisch, mehr oder weniger gummiähnlich und gelblichweiss, fast strohgelb gefärbt.

6) In den zwei Fällen waren die Wände der Flaschen grösstentheils mit Krystallen von Oxalsäure bedeckt, wie diess schon Hoffmann beobachtet hat. Man sah auch, dass der zweite Rückstand an mehreren Stellen mit denselben Krystallen durchdrungen war.

7) Die Gase der Flasche, deren Inhalt sich zuletzt zersetzte und die 300 C.C. fasste, reagirten deutlich sauer und enthielten stark Wasser anziehende Dämpfe; Stöpsel und Hals der Flasche waren daher immer nass.

8) In dem gasförmigen Inhalte dieser Flasche war Kohlensäure und Ameisensäure bestimmt nachzuweisen, aus anderen Versuchen lässt sich auf die Gegenwart von Cyan schliessen, das aber wegen der geringen Menge Gas nicht bestimmt erkannt werden konnte.

9) Dagegen konnten keine Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aufgefunden werden.

10) Die feste Substanz gab nach Ausziehen der Oxalsäure mit Alkohol einen ganz weissen Rückstand, der in Wasser vollständig löslich war, wie Gummi.

Hierzu bemerkt Chevreul, dass das zerstreute Licht mit Recht von Bonnet als Bedingung für die Zersetzung hervorgehoben worden sei. Er habe ein Pyroxylin (in Fasern und in gewebter Form) seit mehr als 10 Jahren im Dunkeln aufbewahrt, ohne dass dieses hinsichtlich seiner Entzündlichkeit eine nachweisbare Veränderung erlitten hätte. Man müsse bei diesen scheinbar freiwilligen Molekularveränderungen gar wohl den Einfluss des Lichts berücksichtigen. Bei den Untersuchungen des Verf. über den Einfluss des Lichtes auf die Entfärbung einer grossen Anzahl von Körpern organischen Ursprungs haben sich folgende Resultate ergeben:

1) Der grösste Theil der organischen Farbstoffe wird nur bei Gegenwart von Luft durch das Licht entfärbt, nicht aber in der Leere, in Stickstoff, Wasserstoff.

2) Die farblosen, stickstoffhaltigen organischen Körper, wie Leim, Seide und die stickstofffreien, wie Holzfaser, verändern sich in der Luft bei Gegenwart des Lichtes.

3) Bei dem photographischen Verfahren von Niépce wird der empfindliche Firniss auf der Metallplatte durch das Licht in der camera obsurca nur in den Theilen unlöslich in Steinöl, welche gleichzeitig dem Lichte und dem atmosphärischen Sauerstoffe ausgesetzt waren; denn in der Leere entsteht kein Bild.

4) Es giebt Verbindungen, welche in der Leere durch das Licht verändert werden, eine solche ist das Berlinerblau, welches anfangs bleicht und endlich braun wird, indem Cyan oder Cyanwasserstoffsäure entweichen.

Man sieht also, dass die Luft in vielen Fällen gewisse Erscheinungen nur unter dem Einflusse des Lichtes hervorbringt und dass wahrscheinlich das Licht als die Ursache der wohlthätigen Erscheinungen zu betrachten ist, welche die sogen. *freie Luft* auf die lebenden Körper hervorbringt, welche nicht so organisirt sind, um in der Dunkelheit leben zu können.

XLV.
Ueber die Verbindung des Aldehyds mit dem Aethylenoxyd.

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit dem Glykol unter Bildung der Polyäthylenalkohole. Ad. Würtz (*Compt. rend. LIII. p.* 378) wollte sich überzeugen, ob das Aldehyd, welches isomer mit Aethylenoxyd ist und sich wie dieses mit Säuren verbindet, sich ebenso mit dem Glykol verbinden lasse und glaubte auf solche Weise mit den Polyäthylenalkoholen isomere Verbindungen zu erhalten. Diess hat sich jedoch nicht bestätigt, sondern es zeigte sich,

dass das Aldehyd dem Glykol Wasser entzieht und sich mit dem auf solche Weise entstandenen Aethylenoxyd vereinigt.

Wenn man im Wasserbade, während 8 Tagen, Aldehyd mit überschüssigem Glykol erhitzt, so verschwindet ersteres ohne dass sich das Gemenge bräunt. Unterwirft man das Product einer fractionirten Destillation, so geht unter 100° eine flüchtige Flüssigkeit über, dann Wasser und endlich Glykol, man erhält von letzterem aber weniger als angewendet wurde.

Die zuerst übergegangene Flüssigkeit giebt nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und wiederholter Destillation ein farbloses, klares Product, das angenehm, ein wenig stechend riecht, an den Geruch des Aldehyds erinnernd. Seine Dichte ist bei 0° = 1,0002; es siedet bei 82,5° unter 0,7658 Mm. Druck und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_8O_2$, welche durch Bestimmung der Dampfdichte (gef. 3,103; ber. 3,047) controlirt wurde.

Man sieht, dass dieser neue Körper die Zusammensetzung von zweifach condensirtem Aethylenoxyd oder Aldehyd hat. Nach der Art seiner Bildung kann er betrachtet werden als eine Verbindung dieser beiden Körper:

$$\underset{\text{Glykol.}}{C_2H_6O_2} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} = \underset{\text{Verb. v. Aldehyd u. Aethylenoxyd.}}{C_4H_8O_2} + H_2O.$$

Wenn das Aldehyd das Oxyd des Aethylidens ist, so ist die neue Verbindung ein gemischtes Oxyd von Aethylen und Aethyliden.

Sie ist löslich in $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser, wird aus dieser Lösung durch Chlorcalcium oder Chlorkalium ausgeschieden und von Salpetersäure unter lebhafter Zersetzung, ausser andern Producten, in Glykolsäure und Oxalsäure umgewandelt. Die Verbindung wird von Aetzkali nicht verändert und reducirt bei 100°, jedoch langsam und unvollständig, die ammoniakalische Silberlösung.

Erhitzt man die Verbindung mit Essigsäure auf 140°, so wird Diacetin-Glykol regenerirt. Man kann eine beträchtliche Menge des letztern Körpers, der bei 187° siedet, isoliren und durch Behandlung mit Barythydrat in Glykol

überführen. Aber abgesehen von Diacetin-Glykol bildet sich bei dieser Reaction noch eine viel flüchtigere Flüssigkeit, deren ausserordentlich scharfer Geschmack an das Acraldehyd Bauer's erinnert.

Es sei noch erwähnt, dass sich Aethylenoxyd und Aldehyd nicht verbinden, wenn sie zusammen während mehrerer Tage im Wasserbade erhitzt werden; das Aldehyd verharzt unter diesen Umständen wie bei Gegenwart von Aetzkali, während das Aethylenoxyd unverändert bleibt und nach völligem Verschwinden des Aldehyds wieder erhalten werden kann.

XLVI.

Wirkung des Kohlenstoffoxychlorürs auf Aldehyd.

Th. Harnitz-Harnitzky (*Compt. rend. XLVIII, p.* 649) glaubt aus seinen Versuchen über diesen Gegenstand den Schluss ziehen zu können, dass das Essigsäure-Aldehyd, welchem Gerhardt als Acetylhydrür die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$ vom Typus Wasserstoff abgeleitet gab, sich vielmehr vom Typus Wasser ableiten lasse.

Wenn man Aldehyddampf in einem Ballon mit Kohlenstoffoxychlorür $COCl_2$ behandelt, so tritt eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure ein und in der stark abgekühlten Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit, die bald in langen Blättern krystallisirt, welche bei ungefähr 0^0 schmelzen und bei 45^0 ins Sieden kommen. Die Analyse des durch mehrmalige Destillation gereinigten Products gab:

Kohlenstoff	37,92	37,85	37,87
Wasserstoff	4,82	4,79	4,95
Chlor	57,25	57,15	57,09.

Diese Zahlen sowie die bei 100^0 gleich 2,1887 gefundene (ber. 2,1596) Dampfdichte entsprechen der Formel

Θ_2H_3Cl und es lässt sich die Bildung dieser Verbindung durch die Gleichung ausdrücken:

$$\Theta_2H_4\Theta + \Theta\Theta Cl_2 = \Theta_2H_3Cl + HCl + \Theta O_2.$$

Eine derartige Reaction erklärt sich sehr leicht, wenn man das Aldehyd vom Typus Wasser ableitet, wie den Alkohol $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, während bei Annahme eines Hydrürs man unter denselben Umständen den Körper $\Theta_2H_4Cl_2$ erhalten müsste, den Würtz bei Einwirkung des Phosphorsuperchlorürs auf Aldehyd entdeckte.

Die neue Verbindung Θ_2H_3Cl welche der Verf. *Chloraceten* nennt, ist wie man sieht isomer mit Chloräthylen, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte es hat, von dem es sich aber durch physikalische Eigenschaften und durch die Wirkung des Wassers unterscheidet.

Tröpfelt man Chloraceten in Wasser, so sinkt es unter, nimmt Butterconsistenz an und löst sich bei schwachem Erwärmen unter Zersetzung darin auf. Die klare Flüssigkeit wird durch Silberlösung reichlich gefällt und die überstehende Flüssigkeit (Silbersalz im Ueberschuss enthaltend) giebt mit Ammoniak erwärmt einen Silberspiegel. Es wird also das Chloraceten durch Wasser nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\underset{\text{Chloraceten.}}{\Theta_2H_3Cl} + H_2\Theta = \underset{\text{Aldehyd.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + HCl.$$

Die Eigenschaft des Chloracetens durch Wasser zersetzt zu werden, veranlasste den Verf. zu versuchen, ob es sich nicht gegen Säuren, Alkohole etc. ähnlich verhalte und hierbei etwa neue Verbindungen einer höhern Reihe entstünden. Er liess daher Chloraceten auf benzoësauren Baryt in zugeschmolzener Röhre bei 100° einwirken und behandelte das während der Reaction erhärtete Product mit Aether, welcher unzersetztes Barytsalz und Chlorbaryum ungelöst zurückliess, während die verdampfte Flüssigkeit grosse Krystalle gab, die, mit Bleisuperoxyd behandelt, Bittermandelölgeruch entwickelten, was auf die Gegenwart von *Zimmtsäure* hindeutete, die nach der Analyse der Krystalle, sowie des Silbersalzes auch vorhanden war:

		Ber.
Kohlenstoff	42,32	42,35
Wasserstoff	2,70	2,74
Silber	42,00	42,35
Sauerstoff	12,98	12,56
	100,00.	100,00.

Die Entstehung der Zimmtsäure findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_2H_3Cl + C_7H_5BaO_2 = KCl + C_9H_8O_2.$$

Es findet also unter diesen Umständen eine ähnliche Reaction statt wie die nach der Bertagnini dieselbe Säure aus Chloracetyl und Benzoylhydrür erhielt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich andere Säuren ähnlich wie die Benzoësäure zu Chloraceten verhalten und dass man durch eine ähnliche Reaction die Oleïnsäure aus der Palmitinsäure erzeugen könnte, denn es existiren zwischen diesen beiden Säuren dieselben Beziehungen wie zwischen der Benzoësäure und der Zimmtsäure:

Benzoësäure $C_7H_6O_2$. Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ } Differenz
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Oleïnsäure $C_{18}H_{34}O_2$ } C_2H_2.

Man würde alsdann von der Reihe der Säuren $nCH_2 + O_2$ in die der Reihe $nCH_2 - H_2 + O_2$ übergehen können.

XLVII.
Wirkung des Broms und Chlors auf Holzgeist.

Von

S. Cloëz.

(Compt rend. t. XLVIII, p. 642.)

1) Wird Brom nach und nach zu reinem Methylalkohol gegossen, so entsteht eine starke Reaction unter bedeutender Erhöhung der Temperatur; man lässt das Brom durch eine ausgezogene Trichterröhre auf den Boden einer Retorte fliessen die den Holzgeist enthält und sammelt die entweichenden Dämpfe in einer durch Eis gekühlten Vorlage. In dieser sammelt sich unveränderter Holzgeist und Methyl-

bromwasserstoffäther, während gasförmige Bromwasserstoffsäure und eine flüchtige Substanz entweicht, welche sehr scharf riecht und zu Thränen reizt.

Auf 1 Theil reinen Holzgeist wendet man 10—12 Th. Brom an; nach beendigter Reaction trennt sich die Flüssigkeit in der Retorte in 2 Schichten, die leichtere ist eine gesättigte wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure, die schwerere enthält das Hauptproduct der Reaction, eine ölige bernsteingelbe Flüssigkeit, welche bald zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse erstarrt, wenn man sie nach mehrmaligem Waschen mit Wasser der Luft aussetzt.

Die Krystalle sind durchdrungen von der erwähnten flüchtigen und reizenden Substanz, sie werden durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der Flüssigkeit vollständig befreit und dann aus warmen Alkohol von 95° umkrystallisirt, sie scheiden sich dann in farblosen, dem Salpeter ähnlichen Prismen ab.

Aus 250—300 Grm. Substanz, in der genügenden Menge Alkohol gelöst, erhält man leicht einzelne Krystalle von 10—12 Ctm. Länge und 3—4 Mm. Dicke, es sind gerade Prismen mit rhombischer Basis die durch 4seitige Pyramiden begrenzt sind.

Das Product hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Bromal, welches aus Brom und gewöhnl. Alkohol entsteht, ist aber in allen seinen physikalischen Eigenschaften davon verschieden, wesshalb ich es *Parabromalid* nenne.

Die Formel $C_4HBr_3O_2$ oder eine ihrer Multiplen repräsentirt die Zusammenseztung des Parabromalids und stützt sich auf Analysen mit Producten verschiedener Bereitung.

Die Entstehung des Parabromalids aus Holzgeist und Brom findet einfach unter Elimination von Wasser und Bromwasserstoffsäure statt:

$$2(C_2H_4O_2) + 8Br = C_4HBr_3O_2 + 2HO + 5HBr.$$

Das Parabromalid hat das spec. Gew. 3,107, schmilzt bei 67°, destillirt nicht ohne Veränderung und beginnt gegen 200° sich zu zersetzen, indem sich Brom und Bromwasser-

stoffsäure bildet, während es in höherer Temperatur vollständig zerfällt unter Zurücklassung von viel Kohle.

Es ist vollständig unlöslich in Wasser, sein bestes Lösungsmittel ist starker Alkohol, auch Chloroform löst viel davon auf; wässrige verdünnte Lösung von Kali zersetzt das Parabromalid in ameisensaures Kali und Bromoform auf dieselbe Weise wie das isomere Bromal.

Alkoholische Ammoniaklösung wirkt in der Kälte beinahe wie Kali, erhitzt man es aber in verschlossener Röhre bei 100°, so findet eine zusammengesetztere Reaction statt, denn man findet ausser ameisensaurem Ammoniak auch die Producte der Reaction von alkoholischer Ammoniaklösung auf Bromoform und ein in der Flüssigkeit suspendirtes braunes Pulver, das unreines Cyanhydrin zu sein scheint.

2) Die Wirkung des Chlors auf Holzgeist ist schon mehrfach untersucht worden, bei Wiederholung dieser Versuche fand ich, dass sich das Chlor gegen Holzgeist genau wie das Brom verhält. Man erhält als Hauptproduct einen mit Chloral isomeren Körper, das *Parachloralid*, unter Entweichung von Wasser und viel Chlorwasserstoffsäure, gemengt mit Chlormethyl. Der zu diesem Versuche angewendete Holzgeist muss so rein als möglich sein, vor allem darf er kein Wasser enthalten und man muss ihn zu dem Zwecke mehrmals über fein zertheilten Aetzkalk rectificiren.

Das Chlor wird augenblicklich vom Methylalkohol absorbirt und die Reaction ist so heftig, dass Explosionen stattfinden können. Man muss im zerstreuten Licht arbeiten, anfangs den Apparat geeignet abkühlen, gegen Ende der Operation aber die Retorte erhitzen, so dass das Product im Chlorstrom abdestillirt.

Die ölige mit Chlor gesättigte Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt und nach 24 Stunden in einem Strom getrockneter Kohlensäure über Bleioxyd abdestillirt.

Das *Parachloralid* ist eine dem Chloral ähnliche Flüssigkeit, hat bei 14° das spec. Gew. 1,7565, siedet bei 182°, destillirt fast ohne Rückstand und riecht erstickend wie der Aether der Perchlorameisensäure. Durch seine Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet es sich vollständig von

Chloral, von dem es übrigens auch durch den fast doppelt so hohen Siedepunkt unterschieden ist. Es verhält sich gegen die fixen Alkalien und gegen alkoholische Ammoniaklösung wie das Parabromalid.

Die Formel $C_4HCl_3O_2$ repräsentirt wahrscheinlich nur 2 Vol. Dampf, dasselbe gilt von der Formel des Parabromalids, die verdoppelt werden mus, wenn die Hypothese richtig ist. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung. Die Dampfdichtebestimmung des Parachloralids bei 265° gab ungenügende Resultate, denn die Flüssigkeit im Ballon verändert sich indem sie sich färbt und sich etwas Chlorwasserstoff entwickelt.

Zwischen dem Chloral und dem Parachloralid, sowie zwischen dem Bromal und dem Parabromalid müssen ähnliche Beziehungen stattfinden, wie zwischen dem Aldehyd und seinen isomeren Modificationen, dem Paraldehyd, Metaldehyd und dem Elaldehyd; leider konnte das Aequivalent dieser neuen Verbindungen auf keine Weise genügend bestimmt werden.

XLVIII.
Ueber die Polyäthylenalkohole.

Von
A. V. Lourenço.

(Compt. rend. LI, p. 365.)

Ich habe früher (d. J. LXXIX, 212) mitgetheilt, dass das Glykol beim Erhitzen mit Bromäthylen auf 110 bis 120° Diäthylenalkohol, Bromwasserstoff-Glykol und Wasser giebt, es bilden sich jedoch dabei auch noch andere Verbindungen, die ich aber, wegen Mangel an Substanz, nicht näher untersuchen konnte, besonders gilt diess von den bei höheren Temperaturen siedenden Producten.

Wenn der Diäthylenalkohol, welcher bei 245° siedet, übergegangen ist, steigt das Thermometer fortwährend und

man kann durch fractionirte Destillation eine bei 290° kochende Verbindung abscheiden. Die Analysen des zwischen 285 und 295° siedenden Products führten zur Formel:

$$C_6H_{14}O_4 = \left\{ \begin{matrix} 3(C_2H_4) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4.$$

Es ist diess der *Triäthylenalkohol*, welchen Würtz durch Einwirkung des Aethylenoxyds auf Glykol erhielt und das Product hat alle Eigenschaften desselben.

Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde unter einem wenig um 0,025 Mm. schwankenden Druck destillirt, wodurch noch drei andere Verbindungen abgeschieden werden konnten.

Das erste Product bei 230° unter diesem Drucke siedend hat die Formel $C_8H_{18}O_5 = \left\{ \begin{matrix} 4(C_2H_4) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_5$, d. i. der *Tetraäthylenalkohol*, den Würtz bei Einwirkung von Essigsäure auf Aethylenoxyd und Verseifung des Tetraäthylen-Acetats erhiett.

Pentäthylenalkohol. Das zweite Product siedet unter dem angegebenen Drucke bei 281°, ist eine klebrige Flüssigkeit wie Glycerin, löslich in Wasser, Alkohol und Aether und gab bei der Analyse:

	I.	II.	Mittel.		Ber.
C	50,11	50,27	50,19	C_{10}	50,42
H	9,23	9,62	9,60	H_{22}	9,24
O	—	—	—	O_6	40,34
					100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_{10}H_{22}O_6 = \left\{ \begin{matrix} 2(C_2H_4) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_6,$$

d. i. Pentäthylenalkohol.

Hexäthylenalkohol. Das dritte Product siedet unter 0,025 Mm. Druck bei 325° und unterscheidet sich vom vorigen nur durch noch grössere Klebrigkeit. Die Analyse gab:

C	50,87	C_{12}	51,06
H	8,95	H_{26}	9,05
O	—	O_7	39,89
			100,00

entspr. der Formel: $C_{12}H_{26}O_7 = \left\{ \begin{matrix} (6C_2H_4) \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_7$, d. i. eine Verbindung von noch höherer Condensation, die ich Hexäthylenalkohol nennen will.

Unterhält man die Reaction eine genügend lange Zeit und hat man Glykol im Ueberschuss angewendet, so entstehen Verbindungen von immer höherer Condensation, die eine Reihe bilden deren allgemeiner Ausdruck $\left.\begin{matrix}n(\text{€}_2H_4)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+1}$ wäre.

Diese Verbindungen werden immer mehr und mehr klebriger in dem Maasse als sich ihre Molekularzusammensetzung vergrössert; man beobachtet eine Differenz von beinahe 45° in ihren Siedepunkten und kann sich die Bildung dieser verdichteten Verbindungen erklären, wenn man berücksichtigt, dass das Bromwasserstoff-Glykol, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, auf das Glykol nach der allgemeinen Gleichung wirkt:

$$\left.\begin{matrix}n(\text{€}_2H_4)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + \left\{\begin{matrix}\text{€}_2H_4\\H\\Br\end{matrix}\right\}\Theta = \left\{\begin{matrix}(n+1)(\text{€}_2H_4)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_{n+2} + HBr.$$

Die entstandene Bromwasserstoffsäure regenerirt, indem sie auf das überschüssige Glykol wirkt, Bromwasserstoff-Glykol, welch letzteres im Verlaufe der Operation auf die verdichteten Alkohole wirkt, wesshalb man denn auch ausser dem Bromwasserstoff-Glykol keine andere bromirte Verbindung erhält, man mag den Versuch unterbrechen wann man will.

Es sind demnach bis jetzt drei Reactionen bekannt, nach welchen Polyäthylenalkohole entstehen:

1) Wirkung des Bromäthylen auf Glykol. Ich habe durch diese Reaction die erste Verbindung dieser Art, den Diäthylenalkohol erhalten, der durch Verdichtung von 2 Mol. Glykol entsteht und wie man sieht alle Glieder dieser Reihe liefert.

2) Wirkung des Aethylenoxyds auf Glykol.

3) Wirkung von Säuren auf Glykol im Ueberschuss und Verseifung des Polyäthylen-Acetats.

Die beiden letztern Reactionen sind von Würtz angegeben worden, der gezeigt hat, dass alle diese Verbindungen die Rolle von Alkoholen spielen.

Wenn man die Temperatur des Gemisches des Bromäthylen und Glykol über 130° erhöht, so zeigen sich ganz

verschiedene Resultate. Die Flüssigkeit bräunt sich und die Alkohole verschwinden, während daraus die Bromwasserstoffäther derselben Alkohole entstehen. Die entstandene Bromwasserstoffsäure reagirt nämlich alsdann nicht nur auf das Glykol sondern auch auf die Alkohole von höherer Condensation nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} n(\text{Ȼ}_2H_4) \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + BrH = \left\{\begin{matrix} n(\text{Ȼ}_2H_4) \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_n + H_2\Theta.$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} n(\text{Ȼ}_2H_4) \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + 2BrH_2 = \left\{\begin{matrix} n(\text{Ȼ}_2H_4) \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_{n+1} + 2H_2\Theta.$$

XLIX.
Notizen.

1) Zur Spectralanalyse.

Von Professor Dr. Böttger.

(A. d. Jahresberichte des physikalischen Vereins zu Frankfurt a./M. 1860/61).

Die mit verdünnten Gasen oder anderen flüchtigen Stoffen gefüllten sogenannten Geissler'schen Röhren liefern bekanntlich ein ganz vortreffliches Hülfsmittel, um die Spectra solcher eingeschlossenen und dann elektrisirten Massentheilchen mit grosser Schärfe entstehen zu lassen. Die Verschiedenheiten in der Intensität des Lichts und der Farben der mittelst des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates elektrisirten und erleuchteten Gastheilchen geben in der That eine Mannigfaltigkeit an Erscheinungen die wahrhaft überraschen. Aber auch *ohne* Mitwirkung eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates lassen sich mittelst des von Bunsen und Kirchhoff construirten Spectralapparates durch blosse Verdampfung oder Verflüchtigung gewisser Metallsalze u. dergl. in der einfachen, nicht leuchtenden Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners die characteristischen Linien der Spectra einer grossen Anzahl von sogenannten *Schwermetallen* hervorrufen. Desgleichen habe ich die Freude gehabt, auch in dem Spectrum einiger *nicht-*

metallischen Stoffe zum Theil sehr characteristische Linien zu entdecken, deren bisher, meines Wissens, noch nirgends Erwähnung geschehen. Da solche nun vielleicht ein Hülfsmittel zur Nachweisung, resp. Auffindung der sie characterisirenden Stoffe abzugeben im Stande sein dürften, so nehme ich keinen Anstand, diejenigen Salze und Verbindungen, welche sich als besonders bemerkenswerth bei meinen bereits im Spätsommer vorigen Jahres angestellten spectralanalytischen Untersuchungen gezeigt, hier kurz anzugeben.

Schiebt man ein etwa nadelknopfgrosses, in ein Platindrahtöhr eingeklemmtes Stück *Selen* in den Saum der nicht leuchtenden Gasflamme, so sieht man im Spectralapparate vom Gelb an bis zum äussersten Violett eine *sehr grosse Anzahl gleichweit von einander stehender dunkler Linien* auftreten. Dasselbe Verhalten gibt sich bei gleicher Anwendung von natürlichem *Selenquecksilber* kund. — Lässt man das Leuchtgas vor seinem Eintritt in den kleinen Bunsen'schen Gasbrenner durch ein Waschfläschchen gehen, in welchem sich etwa eine Unze *Chloroform* befindet, so erhält man eine Gasflamme mit einem schön grün gefärbten inneren Kegel, deren Spectrum prachtvoll und höchst charakteristisch erscheint; besonders auffallend sind darin *zwei ganz nahe bei einander stehende dunkelblaue Linien am äussersten Ende des Violetts*, ausserdem bemerkt man zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *b* *drei sehr breite grüne* und zwischen *F* und *G* *eine eben so breite blaue* Linie. — Im Spectrum von *Bor*, durch Einschieben eines Partikelchens Borsäure oder Boracit in die Gasflamme erhalten, bemerkt man als charakteristisch 3 bis 4 *breite grüne Linien**). — *Manganchlorür*, in die Flamme gebracht, giebt ein Spectrum mit 4 *prachtvollen breiten grünen Linien*, ähnlich denen des Bors, und deren Lage ein klein wenig von der Baryumlinie differirt; ausserdem bemerkt man noch eine etwas verschwommene sehr breite *orangefarbene* Linie. — *Chlorwismuth* (sogenannte Wismuthbutter) erzeugt *sehr viele helle Linien in Roth und Blau*, die aber ausserordentlich schnell

---

*) Neben denselben liegen ferner mehrere blaue und violette Linien. Erdmann.

verschwinden. — *Chlorblei* giebt eine sehr grosse Anzahl heller Streifen in *jeder* Zone des Spectrums. — Gepulverter, mit etwas verdünnter Salzsäure benetzter *Flusspath* in die Gasflamme gebracht erzeugt die bekannte schöne grüne Calciumlinie, in deren unmittelbarer Nähe aber, und zwar nach dem violetten Ende des Spectrums zu, eine eben so schöne und klare *hellblaue*, sehr charakteristische, lediglich dem *Fluor* zukommende Linie auftritt. Dieselbe coindicirt beinahe mit der Fraunhofer'schen Linie *b**). Ich habe diese Linie bei der Untersuchung aller von mir in Anwendung gebrachten Varietäten des Flusspaths, im Chlorophan sowohl, wie im Wölsendorfer Flusspath u. s. w. ohne Ausnahme auftreten sehen. Um aber gewiss zu sein, dass dieselbe lediglich nur dem Fluorspectrum angehöre, habe ich direct Fluorcalcium in vollkommen reinem Zustande auf chemischem Wege bereitet, und in der That hier in derselben Stelle im Spectrum diese schöne blaue Linie constant auftreten sehen. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Natronverbindungen, und selbst bei Anwesenheit einer Kaliverbindung kommt die Fluorlinie *nicht* zum Vorschein, sie ist daher weder bei der Prüfung des *Kryoliths*, noch des Fluorkaliums nachzuweisen. — Was endlich das durch die Flamme von *Cyangas* (erhalten durch Erhitzen von Cyanquecksilber in einem mit weiter Mündung versehenen Glaskölbchen) erzeugte Spectrum angelangt, so erscheint dasselbe ausserordertlich schön und zwar mit Linien aller Farbenschattirungen. — Am prachtvollsten aber von allen dürfte wohl das Spectrum sein, welches man erhält, wenn man ein wenig trocknes *Kupferchlorid* auf einem Kupferblechstreifen in den Saum der Gasflamme einführt.

Nachschrift von Erdmann.

Auf den ersten von Bunsen und Kirchhoff gegebenen Abbildungen der Spectrallinien der Alkalien und alkalischen Erden (dies. Journ. LXXX, Taf. II.) fehlt eine dem Kalk angehörige *blaue* Linie, welche nahe mit der Rubi-

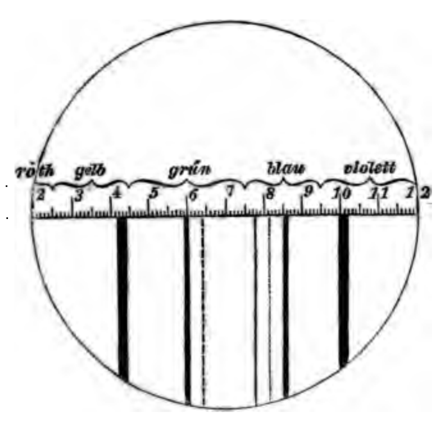
---

*) Wohl ein Druckfehler, da die Linie *b* im *grünen* Theile des Spectrums liegt. E.

diumlinie β (dies. Journ. LXXXV, 72) zusammenfällt und desshalb schon mehrfach zu Täuschungen veranlasst hat. In der neuesten Abbildung des Kalkspectrums (Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius, 1. Jahrg., 1. Heft) ist dieselbe angegeben. Chlorcalcium giebt diese Linie sehr ausgezeichnet; sie ist besonders deutlich bei der ersten Einwirkung der Flamme auf diese Kalkverbindung sichtbar.

Die allgemeine Verbreitung der Spectralapparate wird auch das schon 1858 als Erkennungsmittel des Didyms von Gladstone benutzte Verhalten der Didymsalze (dies. Journ. LXXIII, 380) in häufigere Anwendung bringen.

Gladstone giebt an, dass wenn eine fast farblose verdünnte Didymlösung zwischen das Prisma und eine Lichtquelle gebracht wird, zwei schwarze Linien, die eine hinter der Fraunhofer'schen Linie *D*, die andere in Grün, zwischen *E* und *b*, auftreten. Macht man den Versuch mit einem Steinheil'schen Spectralapparat, so dass man die Lösung in einem Glaskästchen mit parallelen Wänden vor den Spalt, und in einiger Entfernung dahinter eine gewöhnliche Gasflamme bringt, so bemerkt man, wenn die Schicht 8—10 Centimeter dick ist, nicht blos zwei, sondern mindestens 7 schwarze Linien von verschiedener Intensität und Breite.



Die beistehende Figur giebt ein ungefähres Bild derselben. Die Bunsen'sche Scala ist so gestellt, dass 4 die Lage der Natriumlinie, 9 die der blauen Strontiumlinie bezeichnet. Die dunkelste und breiteste Linie ist die zwischen 4 und 4,5 fallende, sie ist selbst in sehr dünner Schicht der Lösung wahrnehmbar, die schwächste und schmälste ist die mittlere der drei blauen Linien 8. Ausser der starken dunklen Linie im Violett 10 liegt vielleicht noch eine achte Linie im tiefsten Violett.

2) Ueber die Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak beim Verbrennungsprocess.

Von Prof. Dr. Böttger.

Bei der im September 1861 in Speyer abgehaltenen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte stattete ich einen kurzen Bericht ab über einige von mir gemachte Beobachtungen bezüglich einiger auffallenden Eigenschaften des beim Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft wie im Sauerstoff (unter gleichzeitigem Zutritt der atmosphärischen Luft) sich bildenden Wassers. Da der Gegenstand an sich neu, überdiess einige nicht unerhebliche Thatsachen enthält, die insbesondere geeignet sein dürften, uns über die Salpeterbildung in der Natur einige weitere Aufschlüsse zu geben, so erlaube ich mir in nachstehenden Zeilen ein gedrängtes Referat von meinen Beobachtungen, unter Hinzufügung weiterer in dieser Angelegenheit von mir ermittelter Thatsachen vorzuführen.

Ich habe nämlich gefunden, dass das auf die vorhin angedeutete Weise entstehende Wasser *vollkommen neutral* reagirt, weder freie Salpetersäure noch freie salpetrige Säure enthält, dabei aber *im hohen Grade* die Eigenschaft besitzt, aus einer ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Auflösung reinsten Jodkaliums *augenblicklich Jod abzuscheiden* (welches durch Schütteln mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff leicht nachgewiesen werden kann), ferner eine verdünnte, schwach angesäuerte Auflösung *von übermangansaurem Kali zu entfärben*, resp. zu reduciren. Da dieses Wasser nun, meinen Beobachtungen zufolge, keine Spur Wasserstoffsuperoxyd enthält, überdiess auch bei noch so langem Erhitzen die genannten Eigenschaften nicht im mindesten einbüsst, so liegt die Vermuthung nahe, es möge diese auffallenden Eigenschaften vielleicht einem Rückhalte von *salpetrigsaurem Ammoniak* zu verdanken haben; da indess nach den Beobachtungen von Berzelius, Millon und Anderen eine Auflösung von salpetrigsaurem Ammoniak schon *weit unter dem Siedepunkte des Wassers* gänzlich in Stickgas und Wasser zerfällt, so wagte ich bei jener Besprechung dieses Gegenstandes nicht

zu entscheiden, was wohl in dem fraglichen Wasser diese merkwürdigen Oxydations- und Reductionserscheinungen zu Wege bringe, ich forderte zu dem Ende meine in der vorhin erwähnten Sitzung anwesenden Collegen freundlich auf, ihre Ansichten hierüber auszusprechen. Nachdem unter den Anwesenden Prof. Schönbein die Meinung geäussert, es sei möglicherweise hier wohl Wasserstoffsuperoxyd mit im Spiele, und da dieses leicht durch das von ihm entdeckte ausserordentlich empfindliche Reagens (jodkaliumhaltigen Stärkekleister unter Mitanwendung einer Auflösung von Eisenvitriol) nachgewiesen werden könne, so wolle er sogleich durch Anstellung eines Versuchs zu ermitteln suchen, ob dem so sei. Da indess eine Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd hierbei nicht konnte erkannt werden, so glaubte sich der Genannte schliesslich zu der Annahme berechtigt, dass selbst, wenn fragliches Wasser die Siedhitze ohne Zersetzung oder Veränderung seiner auffallenden Eigenschaften vertrage, dennoch immerhin Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak darin enthalten sein könnten.

Nach meinen neueren Untersuchungen hat sich in der That das merkwürdige Resultat herausgestellt, dass nicht bloss beim Verbrennen des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft, sondern überhaupt beim Verbrennungsprocess kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe (falls dieser in atmosphärischer Luft vor sich geht) neben Wasser und Kohlensäure, *jedesmal* auch geringe Mengen von *salpetrigsaurem Ammoniak* auftreten. Aus dieser Thatsache lässt sich nunmehr das Vorkommen von salpetrigsauren und salpetersauren Verbindungen in der Atmosphäre, in jedem Regenwasser (nicht bloss in während elektrischer Entladungen fallenden Gewitterregen), in den meisten Quellwässern u. s. w. ganz ungezwungen erklären.

---

3) Ueber die Anstellung eines mit grosser Gefahr verknüpften Collegienversuchs.

Von Prof. Dr. Böttger.

In der siebenten am 24. September vor. Jahres auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in

Speyer stattgefundenen Sectionssitzung für Chemie habe ich meine Erfahrungen mitgetheilt über einen Collegienversuch, der, da er nicht selten als sehr instructiv von den Docenten der Chemie in Vorlesungen angestellt zu werden pflegt, leicht grosses Unheil anrichten kann. Der Versuch, welcher hier in Rede steht, betrifft die Entwickelung von Wasserstoffgas durch Zerlegung des Wassers mittelst eines Natriumkügelchens. Mir sind bei Anstellung dieses Versuchs schon einige Male die gläserne pneumatische Wanne sowohl wie der das Wasserstoffgas enthaltende Glascylinder unter furchtbarer Detonation zersplittert worden; ich warne daher meine Collegen, diesen Versuch jemals wieder einem Zuhörerkreise vorzuführen, wenn gleich nicht in Abrede zu stellen ist, dass derselbe auch in vielen, ja in den meisten Fällen einen glücklicheren Verlauf nehmen könne. Es scheint, dass das bei diesem Versuche meist sehr heiss werdende Natriumkügelchen unter gewissen zur Zeit noch nicht gehörig ermittelten Umständen, bei Aufnahme des Sauerstoffs, statt in Natron vielmehr in *Natriumsuperoxyd* übergehe, die Hälfte des locker gebundenen Sauerstoffs vom Superoxyd sich dann mit dem bereits angesammelten Wasserstoffgase zu Knallgas verbinde und dieses dann die Explosion durch das heisse Metallkügelchen veranlasse*).

4) Anwendung des Paraffins.

Dr. A. Vogel (Polyt. Journ. 163. 139) empfiehlt das Paraffin, welches jetzt im Handel zu billigen Preisen vorkommt, zu mehrfachen Anwendungen in chemischen Laboratorien. Fresenius wendet dasselbe statt des Oeles zu Bädern an, die den Vorzug haben, nicht wie die Oelbäder einen üblen Geruch zu entwickeln. Das Paraffin kann bis gegen 300° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es entwickelt nur weisse fast geruchlose Dämpfe. Der Verf. bedient sich seit Monaten eines 300 Grm. enthaltenden Paraffinbades, ohne dass es irgend eine Verän-

*) Das Explodiren des Natriums und Kaliums in Berührung mit Wasser tritt meiner Erfahrung zufolge oft dann ein, wenn die Stücke *undicht sind,* Risse und Höhlungen enthalten. E.

derung erlitten hat, obgleich es häufig über 250° erhitzt wurde.

Durch schmelzendes Paraffin gezogenes Filtrirpapier wird von Schwefelsäure nicht angegriffen. Es kann zur Deckung von Etiketten auf Standgefässen für Säuren und Alkalien dienen.

In Glasflaschen, deren Innenseite mit Paraffin überzogen ist, kann man wässrige Flussäure aufbewahren. Schwämme und Papier mit Paraffin getränkt sind den Wachsschwämmen und dem Wachspapier vorzuziehen. Endlich erwähnt der Verf. einer von Herrn Prof. v. Kobell gemachten Anwendung des Paraffins, welche darin besteht, dass man die Auflösung leicht oxydirbarer Substanzen in Säuren unter einer schützenden Decke von Paraffin vornimmt. Es wird dadurch derselbe Zweck erreicht, wie bei der Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Operationen können in offenen Porcellanschalen ausgeführt werden, indem man einige Stücke Paraffin, so dass sie beim Schmelzen die Oberfläche der Schale bedecken, mit erwärmt. Auch durch die wieder festgewordene Paraffinschicht wird der Zutritt der Luft ziemlich vollständig abgeschlossen. Da das Paraffin vom Chamäleon nicht afficirt wird, so darf es bei der Marguerite'schen Eisenprobe mit der Lösung in ein Becherglas zur Titrirung gespült werden*).

5) Analyse der Mineralquelle von Purton.

Das Wasser dieser Quelle entspringt aus dem Oxfordthon in der Mitte zwischen Purton und Cricklade, nahe bei

*) Ich bediene mich des Paraffins bei der Marguerite'schen Eisenprobe auch zum Einreiben der Glashähne der Büretten. Im Handel kommen indessen unter dem Namen von Paraffin bekanntlich sehr ungleiche Producte vor, die nicht immer die Behandlung mit Chamäleon und concentrirter Schwefelsäure vertragen ohne zersetzt zu werden. Man wird also das Product immer durch Erhitzen mit Chamäleonlösung zu prüfen haben. Das Reichenbach'sche Paraffin schmilzt bei 43—49°, das ausgezeichnete Handelsproduct der Hübner'schen Fabrik zu Rehmsdorf bei Zeitz schmilzt erst bei höherer Temperatur. Das im Winter fabricirte zeigt den Schmelzpunkt 56°, im Sommer, wo die einzelnen Krystallisationen sich besser trennen lassen, gelingt es, ein bei 60° schmelzendes Paraffin zu gewinnen. E.

Swindon, und ist gleichzeitig von H. M. Noad (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIV*, 43) und von A. Völcker (ib. p. 46) untersucht worden. Aus ihren Analysen, die bedeutend von einander abweichen, ergiebt sich, dass die beiden Chemiker augenscheinlich zwei verschiedene Proben analysirten, oder dass die Quelle sehr wechselnde Mengen fester Bestandtheile zu verschiedenen Jahreszeiten enthält. Völcker führt kohlensaure Alkalien auf und motivirt diess durch die stark alkalische Reaction des frischen Wassers, während Noad alle Kohlensäure dem Kalk zugetheilt hat.

Noad sammelte das Mineralwasser im Januar 1861, Völcker analysirte solches vom October 1859.

Die Beobachtung, die Noad während des Schöpfens machte, war folgende: das frisch aufgepunpte Wasser war klar und blieb so nach langem Stehen, während dem Pumpen bemerkte man einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, den das Wasser selbst nicht verrieht. Spec. Gew. = 1,0056 bei + 15,5° C. Temperatur gleich der der Luft.

Es enthielt 1 Imperial-Gallone (= 253,954 preuss. C.-Z.) an Grains folgender Substanzen:

	Noad.		Völcker.
$\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$	40,608	$\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}}$	28,880
$\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{C}}$	2,104	$\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}, \dddot{\overline{\mathrm{Al}}}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	0,280
$\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}$	10,264		1,916
$\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}$	174,904		112,239
$\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{S}}$	62,560		83,873
$\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}}$	76,592		70,208
MgCl	30,000	MgBr	0,092
NaJ	0,088		0,066
$\dddot{\mathrm{Si}}$	2,080		1,280
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	0,248	NaCl	34,297
Apokrensäure	0,896	Organisches und Wasserverlust bei + 160° C.	8,750
Quellsäure, Br	Spuren		
	400,344		348,881
Freie Kohlens.	50 Cub.-Z.		23,82 (Grains?)
Direct gefundener Abdampfs-Rückstand in der Pinte (= ⅛ Gallon) 51,217 Grains.		Spec. Gew.	1,0045

L.
Chemische Untersuchungen.

Von

J. Löwenthal und **E. Lenssen.**

(Fortsetzung von Bd. LXXXV, p. 321.)

Wir wollen jetzt die frühere Frage wieder aufgreifen: wie wirken die einsäurigen Basen auf die einbasischen Säuren, unter Umständen, wo die Wirkung der Salze nicht eintritt.

Bei 20° wurden zu je ¼ Liter angesetzt:

a) 10 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Chlornatrium und 20 C.C. Zuckerlösung.

b) 10 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Chlormagnesium 20 C.C. Zuckerlösung.

c) 10 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Chlorbaryum u. 20 C.C. Zuckerlösung.

d) 10 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Chlorcalcium u. 20 C.C. Zuckerlösung.

e) 10 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung.

Nach 20stündigem Stehen erforderten 5 C.C. Kupferlösung von a = 18,3, b = 18,1, c = 18,3, d = 18,3, e = 18,25 C.C.

Ferner zu ¼ Liter wurden angesetzt und bei 20° einer 16stündigen Einwirkung überlassen:

a) 10 C.C. Manganchlorür mit 30 C.C. Salzsäure u. 10 C.C. Zuckerlösung.

b) 1 Grm. AgO, NO_5 mit 30 C.C. Salpetersäure und 10 C.C. Zuckerlösung.

c) 30 C.C. Salzsäure und 10 C.C.

10 C.C. Kupferlösung erforderten von a = 11,4, von b = 11,6, von c = 11,6 C.C.

Die Salze der einbasischen Säuren im Verhältniss von 1 Aeq. Salz auf 1 Aeq. freie Säure üben also gar keinen Einfluss auf die Acidität der einbasischen Säuren aus. Es ist diess eine Thatsache, die als durchgreifender charakte-

ristischer Unterschied dieser Salze gegenüber den Salzen der mehrbasischen Säuren sich documentiren wird.

Es blieb noch übrig das Verhalten derjenigen Salze zu ermitteln, welche durch die Vereinigung der einbasischen Säuren mit den 1½säurigen Basen entstehen, welche Salze der Formel R_2O_3, 3Ac entsprechen. Das Verhalten der Al_2O_3, des Fe_2O_3 und der $AsO_3(As_2O_3)$ haben wir im Folgenden untersucht.

Werden die neutralen Salze dieser Basen mit Rohrzucker gemischt der Wechselwirkung überlassen, so findet eine mehr oder weniger intensive Einwirkung statt; so wirken die Thonerdesalze ganz gering ein, während die Salze des Eisenoxyds in bedeutendem Maasse einwirken.

Einer 20stündigen Einwirkung bei gleicher Temperatur blieben überlassen:

a) 10 C.C. Eisenchlorid mit 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ L.

b) 10 C.C. Salzsäure mit 30 C.C. Borsäurelösung u. 40 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

c) 10 C.C. Salzsäure mit 40 C.C. Zuckerlösung.

d) 20 C.C. Salzsäure mit arseniger Säure siedend gesättigt und 10 C.C. Zuckerlösung.

e) 20 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung.

f) 20 C.C. Chloraluminium mit 30 C.C. Zuckerlösung.

Alle zu ¼ Liter gebracht. (Alle Lösungen enthielten 1 Aeq. im Liter.)

				Grm. Glykose.
a)	2 C.C. Kupferlösung	erforderten	19,3 C.C.	= 0,1295
b)	5 „ „	„	15,4 „	= 0,4058
c)	5 „ „	„	10,5 „	= 0,5952
d)	5 „ „	„	13,0*) „	= 0,4807
e)	5 „ „	„	13,0 „	= 0,4807

f) Sehr geringe unbestimmbare Menge Glykose.

Als Resultat ergiebt sich, dass das Eisenchlorid im neutralen Zustande energisch auf Rohrzucker wirkt.

Dass die Borsäure den Säuren gegenüber als Base fungirt, aber dennoch 3 Aeq. BO_3 nicht vermögen 1 Aeq. Säure zu neutralisiren.

---

*) Da die alkalische AsO_3 das CuO reducirt, so wurde die Titrirung der Glykose erst dann vorgenommen, nachdem mittelst Jod arsenige Säure genau in AsO_5 übergeführt worden war.

Dass die arsenige Säure nicht im Stande ist eine basische Einwirkung auszuüben.

Dass das Chloraluminium auf den Zucker nur schwach einwirkt.

Man könnte nicht ohne einigen Grund behaupten, dass die Einwirkung des neutralen Eisenchlorids und Al_2Cl_3 auf den Zucker daher komme, dass ein Theil des Salzes durch den Rohrzucker zerlegt werde, indem ein Saccharat entstehe. Es liess sich das aber leicht entscheiden dadurch, dass man die Wirkung jener Neutralsalze auf den Zucker bei Gegenwart freier Säure ermittelte, denn eine freie Säure musste nothwendig eine etwaige Einwirkung des Rohrzuckers als Säure völlig paralysiren.

a) 10 C.C. Eisenchlorid mit 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung.
b) 10 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung.
c) 10 C.C. Eisenchlorid mit 30 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung.
d) 30 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung.
e) 10 C.C. Al_2Cl_3 mit 30 C.C. Salzsäure u. 20 C.C. Zuckerl.
f) 10 C.C. Salzsäure mit 3,33 C.C. Borsäure und 60 C.C. Zuckerlösung.
g) 10 C.C. Salzsäure und 60 C.C. Zuckerlösung.

Alle zu ¼ Liter gebracht und bei gleicher Temperatur 20 Stunden hingestellt.

				Grm. Glykose.	Differenz.
a)	5 C.C. Kupferl.	verlangten	11,4 C.C.	= 0,5482	0,0953 = 17,6 p.C.
b)	5 „	„	13,8 „	= 0,4529	
c)	10 „	„	7,9 „	= 1,5822	0,1933 = 12,1 p.C.
d)	10 „	„	9,0 „	= 1,3889	
e)	10 „	„	8,8 „	= 1,4205	0,0316
f)	10 „	„	13,7 „	= 0,9124	0,0098
g)	10 „	„	13,5 „	= 0,9222	

Durch Vergleichung der Parallelversuche dieser Reihe ergiebt sich, dass die Acidität der Neutralsalze durch den Zusatz freier Säure keineswegs aufgehoben wird. Es kann somit eine Einwirkung des Rohrzuckers (als Säure) nicht im Spiele sein; es ist vielmehr diese Eigenschaft in der Constitution jener Salze zu begründen. Es bleibt jetzt nur

die eine Annahme noch übrig, dass diese Salze so schwach constituirt sind, dass sie durch den basischen Einfluss des Wassers zersetzt werden können, eine Annahme, die sich in der That auch als richtig erwiesen hat.

20 C.C. Eisenchlorid und 60 C.C. Zuckerlösung wurden in a zu 500, in b zu 250 C.C. verdünnt. Nach 40stünd. Einwirkung bei gleicher Temperatur erforderten 10 C.C. Kupferlösung in a = 15,0, in b = 5,21 C.C., d. i. Glykose: a = 0,8333, b = 2,4000 Grm. Der Parallelversuch mit reiner Salzsäure ergab in a = 0,6060, in b = 1,9100 Grm. Glykose.

Wäre im Versuch mit Zusatz des Fe_2Cl_3 die Acidität bei der Verdünnung dieselbe geblieben, so müssten die Resultate im gleichen Verhältniss stehen wie bei dem Parallelversuch, also:

$$1,910 : 0,6060 = 2,400 : x$$
$$x = 0,7610 \text{ Grm. anstatt } 0,8333 \text{ Grm.}$$

Es war also durch die Verdünnung die Acidität erhöht worden, da 9½ p.C. Zucker mehr entstanden sind. Das zugefügte Wasser hat demnach das Salz zum Theil zersetzt.

„Das Wasser als einsäurige Base ist stärker als das Eisenoxyd, eine mehrsäurige Base.“

Schon aus einem der obigen Versuche liess sich erkennen, dass die Acidität der Neutralsalze mit dem erhöhten Zusatz der freien Säure vermindert wurde. Die freie Säure hebt die basische Wirkung des Wassers auf. Zur Bestätigung führen wir die folgende Zusammenstellung noch an:

a) 10 C.C. Eisenchlorid und 20 Zuckerlösung,
b) 10 „ „ „ 20 „ + 10 C.C. ClH-Lösung.
c) 10 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zuckerlösung (zu ¼ L.) ergaben die folgenden Mengen Glykose:

$$a = 0,1295$$
$$b = 0,5482$$
$$c = 0,4529$$
$$a + c = 0,5824 \text{ ist höher als } 0,5482.$$

Die Salzsäure mit Eisenchlorid gemischt giebt weniger Glykose als die Summe, die beide einzeln aus Rohrzucker

erzeugen, ein Beweis, dass die zersetzende Wirkung des Wassers durch den Zusatz freier Säure vermindert wird. — Es zeigt sich auch, dass wenn auf 1 Aeq. Fe_2Cl_3 = 1 Aeq. ClH kommt, die Acidität des Eisenchlorids = 21,0 p.C. der der Salzsäure ist; während aus einem früheren Versuche hervorgeht, dass wenn auf 1 Aeq. Eisenchlorid 3 Aeq. ClH kommen, die Acidität des ersteren = 13,9 p.C. beträgt. Es beweist diess, dass mit dem vermehrten Zusatz der Säure die Acidität des Salzes oder die basische Wirkung des Wassers immer kleiner wird. Bei dem Chloraluminium war die Acidität, wie schon gezeigt worden, bedeutend geringer als wie bei dem Eisenchlorid; am grössten war die Acidität bei dem Chlorarsen und der salzsauren Borsäure (BO_3, 3ClH). Es hängt also die Acidität dieser Körper sowohl von der specifischen Beschaffenheit der Basen, als auch von der Einwirkung des Wassers ab. Einzelne Salze dieser Gruppe verhalten sich wie freie Säuren, z. B. As_2Cl_3. — Als Grundsätze ergeben sich folgende:

1) Die Stabilität und Basicität der Salze R_2O_3, 3Ac wird erhöht durch die Massenwirkung der Säuren,

2) nimmt ab durch Massenwirkung des Wassers.

Es bleibt jetzt noch schliesslich die Gruppe der zweisäurigen Basen übrig. Das Zinnoxyd und die Titansäure entsprechen der Formel RO_2. Wir haben nur die Einwirkung des Zinnchlorids auf den Zucker untersucht. Eine Lösung von gewöhnlichem Zinnoxyd in Salzsäure wurde hingestellt, deren Salzsäuregehalt genau dem Gehalte der titrirten Normalsalzsäure entsprach, und in der das Verhältniss der Base zur Säure der Formel SnO_2, 2ClH möglichst genau gleichkam.

a) 10 C.C. Zinnchlorid mit 10 C.C. Zuckerlösung zu $\frac{1}{4}$ L.
b) 10 „ Salzsäure „ 10 „ „ „ „

Nach 43 Stunden bei 20° C. erforderten 10 C.C. Kupferlösung von a = 18,7, von b = 18,5 C.C. Das Zinnchlorid wirkte also in der Art wie die äquivalente Menge freier Säure. Es ist aber zu bemerken, dass die Zinnlösung durch

das Wasser beinahe völlig zersetzt worden war, indem Zinnoxydhydrat ausgeschieden worden.

Es wurde desshalb die Einwirkung des Zinnchlorids bei Gegenwart freier Säure untersucht:

a) 10 C.C. Zinnchlorid und 20 C.C. Salzsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung,

b) 10 C.C. Zuckerlösung und 30 C.C. Salzsäure; je zu ¼ L.

Nach 16 Stunden bei 20° erforderten 10 C.C. Kupferlösung von a = 14,2, von b = 14,2 C.C.

Das Zinnoxyd besitzt daher auch nicht die mindeste Basicität. — Es erschien von Interesse zu untersuchen, ob die isomere Modification, die Metazinnsäure, vielleicht basische Eigenschaften besitzt.

a) 20 C.C. Salzsäure wurden möglichst mit Metazinnsäure gesättigt, dann mit 20 C.C. Zuckerlösung gemischt und zu ¼ Liter gebracht.

b) 20 C.C. Salzsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.

Nach 17 Stunden bei 20° erforderten 5 C.C. Kupferlösung von a = 11,2, von b = 11,0 C.C. — Also auch die Metazinnsäure besitzt keine basischen Eigenschaften.

Ein Rückblick auf das Verhalten der Basen zu den einbasischen Säuren (der anorganischen Chemie) gestattet uns folgende Grundsätze aufzustellen:

1) Einsäurige Basen verbinden sich mit einbasischen Säuren zu Salzen, welche auf 1 Aeq. Base = 1 Aeq. Säure enthalten, welche Salze ein Verhalten zeigen, wodurch erwiesen ist, dass die Acidität der Säure und die Alkalität der Base völlig in denselben ausgeglichen ist, so dass diese Salze, obwohl häufig auf Lakmus stark sauer reagirend, auf den Rohrzucker nicht reagiren. Es sind diess die wahren Neutralsalze.

2) Mehrsäurige Basen von der Formel R_2O_3 verbinden sich mit einbasischen Säuren zu Salzen, die nach den specifischen Eigenschaften der Basen, mehr oder weniger Acidität besitzen. Es giebt sogar Salze in dieser Gruppe deren Acidität = Null ist.

3) Mehrsäurige Basen von der Formel RO_2 entbehren einer jeden basischen Eigenschaft.

Die Salze der mehrsäurigen Basen erwiesen sich als sehr empfindlich gegen die Einwirkung äusserer Einflüsse. Basen die äusserst schwach sind, wie z. B. das Wasser, übten schon Einfluss auf die Salze $R_2O_3, 3Ac$ und noch mehr auf die Salze $RO_2, 2Ac$. — Diese Beobachtung ist schon vor einigen Jahren von H. Rose*) in der Art formulirt worden, dass nach diesem Forscher die Basicität einer Base mit dem Erhöhen des Sauerstoffgehaltes abnimmt, ein Ausspruch, der im Obigen eine vollständige Bestätigung erlangt hat.

II. Verhalten des Rohrzuckers zu den mehrbasischen Säuren.

Man unterscheidet unter den mehrbasischen Säuren die zweibasischen, dreibasischen und vielleicht auch vierbasischen. Als Typus für die zweibasischen Säuren diente uns die Schwefelsäure, deren Studium uns den Charakter der ganzen Gruppe offenbart hat. Wie wirken die Basen RO und R_2O_3 auf diese Säure? Diese Frage gab die Veranlassung zu den ersten Versuchen.

a) 10 C.C. Schwefelsäure mit 60 C.C. Zuckerlösung zu $\frac{1}{4}$ L.
b) 10 „ „ „ 60 „ „ u. 50 C.C. schwefelsaure Magnesia zu $\frac{1}{4}$ Liter.
c) 10 C.C. Schwefelsäure mit 60 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. schwefelsaures Kali zu $\frac{1}{4}$ Liter.

24 Stunden bei 17° C. stehen lassen. — 10 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 14,5 CC. = 0,9000 Grm. Glykose.
b = 18,9 „ = 0,6906 „ „
c = 23,0 „ = 0,5656 „ „

Es ergiebt sich daraus, dass 1 Aeq. der Schwefelsäure abgestumpft wurde durch schwefelsaures Kali als auch durch schwefelsaure Magnesia.

a) 10 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. schwefelsaures Kali und 60 C.C. Zuckerlösung,
b) 10 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. schwefelsaures Zinkoxyd und 60 C.C. Zuckerlösung,

---

*) Dies. Journ. LIII, 336.

c) 10 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. schwefelsaure Thonerde und 60 C.C. Zuckerlösung,

d) 10 C.C. Schwefelsäure und 60 C.C. Zuckerlösung, je zu ¼ Liter.

Nach 16 Stunden bei 18° erforderten 10 C.C. Kupferlösung von

a = 23,5 C.C. = 0,5320 Grm. Glykose.
b = 17,0 „ = 0,7353 „ „
c = 18,0 „ = 0,6944 „ „
d = 14,7 „ = 0,8503 „ „

Die Schwefelsäure wird also durch schwefelsaures Zink, sogar durch schwefelsaure Thonerde abgestumpft.

a) 10 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. schwefelsaurem Eisenoxyd*) und 20 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.

b) 10 C.C. Schwefelsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung.

18 Stunden bei 17° hingestellt. — 2 C.C. Kupferlösung erforderten von a = 16,8, von b = 16,5 C.C.

Das Eisenoxydsulfat wirkt in nur sehr unbedeutendem Maasstabe abstumpfend auf die Schwefelsäüre.

a) 10 C.C. Schwefelsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung,

b) 10 „ „ „ 20 „ „ und 50 C.C. schwefelsaurem Manganoxydul, je zu ¼ Liter.

Nach 16 Stunden bei 20° C. erforderten 5 C.C. Kupferlösung von a = 14,0, von b = 19,1 C.C.

Das Gesammtresultat wäre hiernach folgendes:

„Alle einsäurigen Basen sogar MnO und ZnO wirken abstumpfend nicht allein auf das eine Aequivalent Säure, mit dem sie sich vereinen, sondern auch auf das zweite Aequivalent der Säure.“

„Die 1½ säurigen Basen verhalten sich den einsäurigen ähnlich, doch ist die Erscheinung nicht so hervortretend, sogar oft das Abstumpfungsvermögen fast = Null.“

„Die 2 säurigen Basen gehen mit den mehrbasischen Säuren nur unlösliche Verbindungen ein, deren Einwirkung auf den Rohrzucker demnach nicht bestimmt werden kann.

Es war nun noch zu entscheiden, ob der basische Einfluss der neutralen Salze der mehrbasischen Säuren sich auf

*) Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd war folgendermaassen erhalten worden. 10 C.C. der Aequival. Eisenchloridlösung wurden durch Ammon gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann in 30 C.C. Aequival. Schwefelsäure gelöst.

1 Aeq. der freien Säure oder auf mehrere Aequivalente erstreckte. Es musste hierdurch zugleich eine Entscheidung zu Stande kommen, ob diese Einwirkung etwa mit der Bildung von zweifach-sauren Salzen im Zusammenhange stände.

Einer 17 stündigen Einwirkung bei 18° C. wurden ausgesetzt:

a) 10 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. schwefelsaures Kali und 50 C.C. Zuckerlösung,

b) 20 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. schwefelsaures Kali und 50 C.C. Zuckerlösung,

c) 20 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. Zuckerlösung,

d) 10 „ „ „ 50 „ „ alle zu ¼ Liter. — 10 C.C. Kupferlösung erforderten von

a = 36,5 C.C. = 0,3424 Grm. Glykose.
b = 19,0 „ = 0,6579 „ „
c = 13,5 „ = 0,9259 „ „
d = 21,7 „ = 0,5760 „ „

Wenn nun das schwefelsaure Kali nur auf je 1 Aeq. SO_3 abstumpfend gewirkt hätte, so müssten die Versuche im folgenden Verhältniss stehen: Die Differenz, welche durch das schwefelsaure Kali bei Gegenwart von 1 Aeq. SO_3 entstanden ist (= 0,2336), müsste gleich sein der Differenz, welche durch das schwefelsaure Kali bei Gegenwart von 2 Aeq. Schwefelsäure entstanden ist (= 0,2680). Da letztere aber grösser ist, so hat das schwefelsaure Kali demnach auch auf das zweite Aequivalent SO_3 abstumpfend gewirkt. Ein besonderes Interesse musste es haben, die Grenze zu ermitteln, welche das Abstumpfungsvermögen eines Salzes besass. — Es wurde zu diesem Zwecke das Verhalten des Natronsulfats zu Schwefelsäure geprüft.

a) 10 C.C. Schwefelsäure + 50 C.C. Natronsulfat mit 10 C.C. Zuckerlösung,

b) 10 C.C. Schwefelsäure + 20 C.C. Natronsulfat mit 10 C.C. Zuckerlösung,

c) 10 C.C. Schwefelsäure + 5 C.C. Natronsulfat mit 10 C.C. Zuckerlösung,

d) 10 C.C. Schwefelsäure + 1 C.C. Natronsulfat mit 10 C.C. Zuckerlösung; alle zu ¼ Liter.

e) 10 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung zu ¼ L.

Das schwefelsaure Natron enthielt 5 Grm. $NaOSO_3$ + 10 aq. in ¼ Liter. — Die Lösungen wurden alle 15 St. bei 20° hingestellt. — 5 C.C. Kupferlösung erforderten alsdann von:

	C.C.		Grm. Glykose.		Differenz.		NaO, SO_3. C.C.		auf 100 C.C. NaO, SO_3.
a =	35,0	=	0,1785	=	0,0487	entsprechend	50	=	0,0974
b =	30,3	=	0,2062	=	0,0210	„	20	=	0,1050
c =	29,5	=	0,2118	=	0,0154	„	5	=	0,3080
d =	28,5	=	0,2193	=	0,0079	„	1	=	0,7900
e =	27,5	=	0,2272						

Aus dieser Aufstellung ersieht man, dass die Menge Glykose, welche durch die gleiche Menge schwefelsaures Natron in der Entstehung verhindert wird, vermöge der Abstumpfung, welche diess Salz auf die Schwefelsäure ausübt, um so bedeutender ist, je mehr freie Säure zugegen ist, oder mit anderen Worten, das schwefelsaure Natron stumpft verhältnissmässig um so stärker die Schwefelsäure ab, je mehr freie Schwefelsäure zugegen ist. Es folgt hieraus, dass das Sulfat auf jedes neu hinzutretende Aeq. SO_3 auch von neuem neutralisirend einwirkt. Eine Grenze findet hierbei wohl nicht statt, denn bei dem Verhältniss von 20 Aeq. SO_3 auf 1 Aeq. NaO, SO_3 hatte die obige Erscheinung noch ihre volle Geltung.

Zu der folgenden Versuchsreihe wählten wir die Zusammenstellung von schwefelsaurem Zink und Schwefelsäure, um zu ermitteln, ob die Sulfate mit schwächeren Metallbasen das gleiche Verhalten zeigten.

Einer 15 stündigen Einwirkung bei 27° blieben überlassen:

a) 10 C.C. Schwefelsäure und 10 C.C. Zuckerlösung und 50 C.C. Zinklösung (1 Aeq. $ZnOSO_3$ + 7 aq. zu 1 Liter) zu ¼ Liter verdünnt.

b) 10 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung und 20 C.C. Zinklösung.

c) 10 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung und 5 C.C. Zinklösung.

d) 10 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung und 1 C.C. Zinklösung.

e) 10 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. Zuckerlösung.

5 C.C. Kupferlösung erforderten zum Ausfällen von

a	= 27,0 C.C.	= 0,2314	Grm.	Glykose.
b	= 23,0 „	= 0,2717	„	„
c	= 18,5 „	= 0,3378	„	„
d	= 17,0 „	= 0,3676	„	„
e	= 16,5 „	= 0,3789	„	„

Das Abstumpfungsvermögen des Zinksulfats entspricht den Differenzen zwischen e und a, b, c, d, und beträgt bei

		C.C.		Zinksulfat.
a = 0,1475	entspr.	50	Zinklösung	= 0,295 auf 100 C.C.
b = 0,1072	„	20	„	= 0,536 „ „
c = 0,0411	„	5	„	= 0,822 „ „
d = 0,0113	„	1	„	= 1,130 „ „

Das Zinksulfat wirkt relativ am meisten abstumpfend, um so grösser die Menge der freien Säure ist, und hiernach kann man den Grundsatz aufstellen: *Das Abstumpfungsvermögen eines neutralen Salzes einer mehrbasischen Säure erstreckt sich auf alle Aequivalente der vorhandenen freien Säure.* Es ist desshalb diese Erscheinung nicht eine Folge der Tendenz mehrbasischer Säuren, mehrfachsaure Salze zu bilden, sondern wahrscheinlich ist umgekehrt die Bildung saurer Salze der bisweilige Ausdruck für einen besonders hohen Grad von Intensität bei dieser Erscheinung.

Wie wirkt die Temperatur, wie die Menge des Rohrzuckers, wie die Zeit, wie die Masse des neutralen Salzes auf das Abstumpfungsvermögen der Salze ein? Diess waren die Fragen, die vorab zu beantworten waren.

1. Einfluss der Temperatur.

a) 10 C.C. Schwefelsäure mit 50 C.C. Natronsulfat und 20 C.C. Zuckerlösung.

b) 10 C.C. Schwefelsäure mit 20 C.C. Zuckerlösung, je zu ¼ Liter, wurden den Temperaturen von 17° und dann von 23° während 20 Stunden ausgesetzt.

17° { 2 C.C. Kupferlösung erforderten von:
a = 32,0 C.C.
b = 19,0 „

23° { 5 C.C. Kupferlösung erforderten von:
a = 24,5 C.C.
b = 14,0 „

Bei 17° waren entstanden 0,0781 u. 0,1316 Grm. Glykose.
„ 23° „ „ 0,2551 „ 0,4464 „ „

Also beträgt die Differenz in beiden Fällen beinahe dieselbe Zahl, ein Mal 59,3, dann 57,1 p.C. Die Temperatur ist demnach von keinem oder nur unbedeutenden Belang für die Einwirkung des Sulfats auf die Säure gewesen.

2. Einfluss des Rohrzuckers.

a) 4,36 Grm. KO, SO_3 mit 10 C.C. Schwefelsäure u. 50 C.C. Zuckerlösung,
b) 10 C.C. Schwefelsäure und 50 C.C. Zuckerlösung,
c) 4,36 Grm. KO, SO_3 mit 10 C.C. Schwefelsäure u. 20 C.C. Zuckerlösung,
d) 10 C.C. Schwefelsäure und 20 C.C. Zuckerlösung, alle zu je ¼ Liter verdünnnt, dann bei gleicher Temperatur einer 20stündigen Einwirkung überlassen.

10 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 36,5 C.C. entsprechend 0,3424 Grm.
b = 21,7 „ „ 0,5760 „ } = 100 : 58,9.

5 C.C. Kupferlösung erforderten von:

c = 46,0 C.C. entsprechend 0,1359 Grm.
d = 28,0 „ „ 0,2232 „ } = 100 : 60,8.

Die Menge des Rohrzuckers hat keinen Einfluss, denn das Abstumpfungsvermögen steht zur Wirkung der reinen Säure stets im gleichen Verhältniss.

3. Einfluss der Zeit.

Bei 17° C. wurden folgende Versuche angesetzt:
a) 10 C.C. Schwefelsäure und 60 C.C. Zuckerlösung.
b) 10 „ „ „ 60 „ „ und 4,36 Grm. KO, SO_3.

10 C.C. Kupferlösung erforderten nach 16 Stunden von:

a = 14,7 C.C. = 0,8503 Grm. Glykose.
b = 23,5 „ = 0,5320 „ „

Nach weiteren 20 Stunden:

a = 13,9 C.C. = 0,9000 Grm. Glykose.
b = 22,1 „ = 0,5656 „ „

Die Zahlen stehen in dem Verhältniss von:

100 : 62,5 und 100 : 62,8.

auch hier erweist die Proportionalität der Zahlen, dass Dauer der Einwirkung von keinem Einfluss ist auf das Abstumpfungsvermögen des Salzes.

4. Einwirkung des Salzes durch seine Masse.

Einer 16stündigen Einwirkung bei 27° C. blieben überlassen:

a) 10 C.C. Schwefelsäure u. 10 C.C. Zuckerlösung in ¼ L.

b) 10 C.C. Schwefelsäure und 2 Grm. $NaO, SO_3 + 10$ aq. und 10 C.C. Zuckerlösung.

c) 10 C.C. Schwefelsäure und 10 Grm. $NaO, SO_3 + 10$ aq. und 10 C.C. Zuckerlösung.

d) 10 C.C. Schwefelsäure und 50 Grm. $NaO, SO_3 + 10$ aq. und 10 C.C. Zuckerlösung.

5 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a =	16,5 C.C.	entsprechend	0,3789	Grm.	Glykose.
b =	20,3 „	„	0,3079	„	„
c =	31,5 „	„	0,1984	„	„
d =	44,0 „	„	0,1420	„	„

Man ersieht, dass das Abstumpfungsvermögen des schwefelsauren Natrons unbegrenzt ist. 50 Grm. $NaO, SO_3 + 10$ aq. auf 10 C.C. Säure, d. i. 31 Aeq. : 1 Aeq. übten immer noch eine Wirkung aus.

Es hatten 2 Grm. Sulfat die Bildung von 0,0710 Grm.
10 „ „ „ „ „ 0,1805 „
50 „ „ „ „ „ 0,2369 „
Glykose verhindert, welchen Verhältnissen 3,55, 1,805, 0,474 auf 100 Sulfat entsprechen. Also auch bei der Massenwirkung des Sulfats hat der oben schon erkannte Grundsatz Geltung, dass die Einwirkung des Sulfats mit der Erhöhung der Schwefelsäure relativ an Intensität gewinnt.

Noch in höherem Grade als die zweibasischen Säuren zeigen die Eigenschaft der *Massen-Neutralisation* die dreibasischen Säuren. Wird z. B. 1 Aeq. gewöhnliches phosphorsaures Natron mit 1 Aeq. PO_5 gemischt, so erhält man eine Flüssigkeit, die zwar auf Lakmus deutlich sauer reagirt, welche aber auf den Rohrzucker gar nicht einwirkt. Um die Grenze des Abstumpfungsvermögen des Natrons

auf die dreibasische PO_5 zu ermitteln wurden folgende Versuche angestellt.

a) 10 C.C. Phosphorsäure und 20 C.C. Zuckerlösung in ¼ Liter.

b) wie a mit Zusatz von Natr. phosph., dass auf 8 Aeq. PO_5 — 1 Aeq. $2NaO, HO, PO_5$ kam.

c) wie a und Natr. phosph. im Verhältniss von 20 : 1 Aeq.

d) „ „ „ „ „ „ „ „ 80 : 1 „

17 Stunden bei 23° der Einwirkung überlassen. 5 C.C. Kupferlösung erforderten von:

a = 20,2 C.C. = 0,3094 Grm. Glykose.
b = 30,5 „ = 0,2049 „ „
c = 25,5 „ = 0,2451 „ „
d = 22,6 „ = 0,2765 „ „

Die Differenz a—b = 0,1045 ist durch $\frac{1}{800}$ Aeq. Natronphosphat entstanden,

Die Differenz a—c = 0,0643 ist durch $\frac{1}{2000}$ Aeq. Natronphosphat entstanden.

Die Differenz a—d = 0,0329 ist durch $\frac{1}{8000}$ Aeq. Natronphosphat entstanden.

Im Verhältniss haben also die kleinsten Mengen des Salzes den grössten Effect erzielt, — also eine völlige Bestätigung des Gesetzes, was schon an der Schwefelsäure beobachtet wurde.

Die Schwefelsäure sowie die Phosphorsäure zählen zu den starken mehrbasischen Säuren; es hatte desshalb ein besonderes Interesse, das Verhalten der schwefligen Säure einer sehr schwachen mehrbasischen Säure zum Rohrzucker zu bestimmen. Die nachfolgenden Versuche wurden mit gut gewaschener schwefliger Säure, deren Gehalt mit Jodlösung bestimmt war, unter Abschluss der Luft ausgeführt. Beim nachherigen Titriren hat die SO_2 keinen Einfluss, da dieselbe das alkalische CuO nicht reducirt.

a) 10 C.C. SO_2 mit 10 C.C. Zuckerlösung zu ¼ Liter.

b) 10 „ „ „ 10 „ „ und 10 C.C. schwefligsaurem Natron *).

*) Indem oben die runden Zahlen 10 C.C. SO_2 und NaO, SO_2 hingestellt worden, soll dadurch nur angedeutet werden, dass diess *die* dem Normalsatz von 1 Aeq. im Liter entsprechende Menge ist,

Nach 16 Stunden bei 26° C. erforderten 5 C.C. Kupferlösung von a = 41,0 C.C., von b = über 100 C.C. Das schwefligsaure Natron hat demnach bedeutend auf die freie Säure influirt.

Nachdem die obigen Versuche beendet waren, schien uns der nachstehende Ausspruch hinreichend begründet zu sein:

Die Basen RO äussern auf die mehrbasischen Säuren eine neutralisirende Massenwirkung, wonach 1 *Aeq. einer Base auf alle Aequivalente der Säure abstumpfend einwirkt,* — und hieraus folgernd:

„*Wenn man zu einer mehrbasischen Säure auch nur ein Minimum einer Base zufügt, so hat doch die ganze Masse der Säure an Acidität verloren.*"

In einer Arbeit über die Wärmeverhältnisse zwischen Säuren und Basen (Pogg. Ann. XCI, 83) hat J. Thomsen gefunden, dass wenn man zu 1 Aeq. phosphorsaurem Natron, 1, 2, 3, 4 Aequivalente Phosphorsäure zusetzt, jedes neu hinzutretende Aequivalent der Säure auch von neuem Veranlassung zur Wärmeentwickelung giebt. Ferner ermittelte Thomsen, dass wenn zu 1 Aeq. NaO, SO_3 in wässriger Lösung 1 Aeq. SO_3 zugesetzt wird, keine Temperaturerhöhung eintritt, — und weil nun Thomsen die Wärmetönung für einen Ausdruck der chemischen Affinität hält, ist er zu der Annahme gezwungen, dass ein saures Sulfat des Natrons in wässriger Lösung nicht existirt. — Die Erfahrungen Thomsen's mit der PO_5 stimmen exact mit unseren Erfahrungen; das Verhalten des Natronsulfats zeigt dagegen, dass die Methode der Wärmemessung kein empfindliches Maass für die chemische Affinität ist.

Wir haben nun im Folgenden noch eine Versuchsreihe angestellt, um zu vergleichen, wie sich die mehrbasischen Säuren in einem Parallelversuch verhalten.

---

in der Wirklichkeit waren diese Lösungen von unbestimmten Gehalt und wurden nach dem Titriren mit Jodlösung die C.C. berechnet und abgemessen. — Ein Gleiches gilt für die früher gebrauchte Lösung des schwefelsauren Kalis.

16½ Stunden blieben bei 26° C.

a) 10 C.C.	Schwefelsäure	und	10 C.C.	Zuckerlösung	in	¼ L.
b) 10 „	schweflige Säure	„	10 „	„	„	„
c) 10 „	Arsensäure	„	10 „	„	„	„
d) 10 „	Phosphorsäure	„	10 „	„	„	„

5 C.C. Fehling'scher Kupferlösung erforderten von:

a =	21,0 C.C.	entsprechend	0,2976 Grm.	Glykose.
b =	41,0 „	„	0,1524 „	„
c =	44,0 „	„	0,1420 „	„
d =	30,0 „	„	0,2083 „	„

Die Acidität der mehrbasischen Säuren scheint diesen Versuchen zufolge in keinem Zusammenhange zu stehen.

In der vorliegenden Arbeit glauben wir den Beweis geliefert zu haben:

1) Dass die Säuren zum Wasser Verwandtschaft haben.

2) Dass die Löslichkeit der Neutralsalze einbasischer Säuren eine Verwandtschaftsäusserung ist, welche sogar andere Verwandschaftsäusserungen beeinträchtigen kann.

3) Dass das Wasser viele Salze einbasischer Säuren zersetzt, gerade als ob es eine Base wäre.

4) Dass die Salze mehrbasischer Säuren Verwandtschaft haben zu jedem Aequivalent einer hinzutretenden mehrbasischen Säure und hierbei eine eigene Massenwirkung ausüben.

5) Dass die mehrsäurigen Basen ihren basischen Charakter um so mehr verlieren, je mehr Sauerstoffäquivalente sie enthalten.

Eine Diffusionserscheinung.

Als mir die vor Kurzem erschienene Arbeit Graham's über die Diffusion (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXI, 1) zu Gesicht kam, trat mir sogleich der Gedanke klar vor Augen, dass sich mittelst der Graham'schen Gefässdiffusion der Beweis experimentell leicht ausführen lasse, ob die in der vorstehenden Arbeit ermittelten Thatsachen richtig gedeutet ›rden waren. Es ist in der von Löwenthal und mir

Nach 16 Stunden bei 26° C. erforderten 5 C.C. Kupferlösung von a = 41,0 C.C., von b = über 100 C.C. Das schwefligsaure Natron hat demnach bedeutend auf die freie Säure influirt.

Nachdem die obigen Versuche beendet waren, schien uns der nachstehende Ausspruch hinreichend begründet zu sein:

Die Basen RO äussern auf die mehrbasischen Säuren eine neutralisirende Massenwirkung, wonach 1 *Aeq. einer Base auf alle Aequivalente der Säure abstumpfend einwirkt,* — und hieraus folgernd:

„*Wenn man zu einer mehrbasischen Säure auch nur ein Minimum einer Base zufügt, so hat doch die ganze Masse der Säure an Acidität verloren.*"

In einer Arbeit über die Wärmeverhältnisse zwischen Säuren und Basen (Pogg. Ann. XCI, 83) hat J. Thomsen gefunden, dass wenn man zu 1 Aeq. phosphorsaurem Natron, 1, 2, 3, 4 Aequivalente Phosphorsäure zusetzt, jedes neu hinzutretende Aequivalent der Säure auch von neuem Veranlassung zur Wärmeentwickelung giebt. Ferner ermittelte Thomsen, dass wenn zu 1 Aeq. NaO, SO_3 in wässriger Lösung 1 Aeq. SO_3 zugesetzt wird, keine Temperaturerhöhung eintritt, — und weil nun Thomsen die Wärmetönung für einen Ausdruck der chemischen Affinität hält, ist er zu der Annahme gezwungen, dass ein saures Sulfat des Natrons in wässriger Lösung nicht existirt. — Die Erfahrungen Thomsen's mit der PO_5 stimmen exact mit unseren Erfahrungen; das Verhalten des Natronsulfats zeigt dagegen, dass die Methode der Wärmemessung kein empfindliches Maass für die chemische Affinität ist.

Wir haben nun im Folgenden noch eine Versuchsreihe angestellt, um zu vergleichen, wie sich die mehrbasischen Säuren in einem Parallelversuch verhalten.

---

in der Wirklichkeit waren diese Lösungen von unbestimmten Gehalt und wurden nach dem Titriren mit Jodlösung die C.C. berechnet und abgemessen. — Ein Gleiches gilt für die früher gebrauchte Lösung des schwefelsauren Kalis.

lösung. Eine einfache Rechnung ergab dann den Gehalt an Chlornatrium.

Cylinder a enthielt 400 Grm. Wasser und 45 C.C. einer Mischung von 50 C.C. Wasser mit 10 C.C. Salzsäure (1 Aeq. im Liter).

Cylinder b enthielt 400 Grm. Wasser und 45 C.C. einer Mischung von 50 C.C. Kochsalzlösung (50 Grm. auf ¼ Liter) mit 10 C.C. Wasser.

Cylinder c enthielt 400 Grm. Wasser und 45 C.C. einer Mischung von 50 C.C. Kochsalzlösung mit 10 C.C. Salzsäure.

Diese Lösungen diffundirten bei 22° C. während 45 Stunden.

Die verschiedenen Schichten enthielten alsdann folgende Mengen an Salz und Säure:

	a.	b.	c.	
Schichten.	Salzsäure.	Chlornatrium.	Salzsäure.	Chlornatrium.
1.	0,00128	0,00321	0,00178	0,00123
2.	0,00153	0,00351	0,00204	0,001404
3.	0,00153	0,00380	0,00255	0,00153
4.	0,00229	0,00409	0,00408	0,00163
5.	0,01635	0,00526	0,01635	0,00222
6.	0,03321	0,02340	0,04394	0,02925
7.	0,05212	0,3744	0,14322	0,59377
8.	0,17680	2,0328	0,17885	1,8047

Bei diesen und allen anderen Versuchen war die Salzsäure in c bei Gegenwart des NaCl stets rascher diffundirend als in a. Bei allen blieb das Chlornatrium in c zurück; es diffundirte nicht so rasch als dasjenige in b. Bei allen Versuchen war namentlich in der 6. bis 8. Schicht, also derjenigen, die unmittelbar auf der eingeflossenen Mischung ruhte, die *Differenz* in der Diffusion der Salzsäure *ganz bedeutend* (in 8 = 100 : 275). Ich glaube, dass durch diese Versuche die Deutungen der vorherstehenden Arbeit kräftig gestützt werden, und dass der Satz mit noch grösserer Sicherheit ausgesprochen werden darf, wonach die Salze einbasischer Säuren durch Massenwirkung die Verwandtschaft der einbasischen Säuren zum Wasser beeinträchtigen. Die Löslichkeit dieser Salze in Wasser, sowie die *Löslichkeit* der Säuren in Wasser ist also eine wahre Affi-

nitätsäusserung, und schliesslich dürfte durch diese Versuche auch die Diffusion einen Stützpunkt in der Affinitä der Säuren und Salze zum Wasser gefunden haben. Die Diffusion verschiedener Substanzen in einer wässrigen Lösung ist ein Spiel von Affinitätsäusserungen dieser Körper zum Wasser, und die aus der Masseneinwirkung entspringenden Affinitätsäusserungen einzelner der vorhandenen Körper kommt hierbei wesentlich in Betracht; sie wirken hemmend oder beschleunigend auf den Act der Diffusion ein. Die Körper, welche eine grössere Affinität zum Wasser haben, haben auch ein grösseres Diffusionsvermögen.

Hoffentlich findet sich schon bald die Gelegenheit diese Versuche weiter zu verfolgen.

M. Gladbach den 10. März 1862. E. Lenssen.

LI.
Ueber das Hydrobenzoin, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Bittermandelöl.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de l'academie de St. Pétersbourg. T. V.)

In meiner Notiz über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen (d. Journ. LXXXIV, 15) habe ich bereits kurz der Einwirkung erwähnt, welche Zink und Chlorwasserstoff auf Bittermandelöl ausüben, jetzt will ich das Product dieser Einwirkung und das beste Verfahren zu seiner Bereitung beschreiben. Man löst vier Theile reines, blausäurefreies Bittermandelöl in sechs Theilen Alkohol von 85 p.C. auf, setzt dazu noch vier Theile Alkohol von derselben Stärke, welche vorher mit salzsaurem Gase gesättigt worden sind, und trägt nun vorsichtig einen Theil feingekörntes Zink ein; das Gemenge erhitzt sich stark, nimmt eine gelbe oder grünlich-gelbe Farbe an, allein es

ist keine Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff bemerkbar, ausser dass über dem Zinke gleichsam eine weisse Wolke von höchst kleinen Blasen sich bildet, von welchen jedoch kaum einige wenige die Oberfläche der Flüssigkeit erreichen. Wenn man die Operation mit beträchtlichen Quantitäten vornimmt, und auf einmal alles Zink hineinschüttet, so kann sich die Erhitzung bis zum starken Sieden steigern und ein Schäumen stattfinden; diess muss man jedoch vermeiden, weil sonst ausser dem Hauptproducte sich noch ein Nebenproduct in beträchtlicher Menge bildet. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man zum Kochen und lässt erkalten, wobei sich gewöhnlich eine kleine Menge eines dicken Oeles absetzt. Sollte der Geruch des Bittermandelöles noch nicht ganz verschwunden sein, was von dem Grade der Sättigung des Alkohols mit salzsaurem Gase, so wie auch von der Energie der ersten freiwilligen, durch die in Arbeit genommenen Quantitäten und durch die Abkühlung von aussen bedingten Erhitzung abhängig ist, so setzt man der Flüssigkeit etwas Aether hinzu; diess hat zum Zwecke den in Aether leichtlöslichen, in Alkohol dagegen schwerlöslichen ölartigen Körper aufzulösen, welcher das Zink überzieht und die Einwirkung der Salzsäure auf dasselbe verhindert. Ist diess erreicht, so setzt man noch ungefähr einen Theil mit salzsaurem Gase gesättigten Alkohols, und wenn es nöthig ist auch noch etwas Zink hinzu, erwärmt hierauf und kocht endlich bis keine Reaction mehr stattfindet, worauf man die Flüssigkeit mit 3 bis 4 Mal soviel Wasser vermischt als man Bittermandelöl angewendet hat; dadurch scheidet sich ein ölartiger oder harzartiger Körper aus, welcher beim Erkalten bald zu einer festen, ziemlich harten, krystallinischen Masse erstarrt, die Flüssigkeit aber erfüllt sich mit Krystallen. Man trennt den festen Körper von der Flüssigkeit, wäscht ihn gut mit Wasser aus und legt ihn zwischen Fliesspapier, dieses saugt einen die Krystalle durchdringenden ölartigen Körper auf, welcher einen eigenthümlichen, an Benzoëäther erinnernden, aber zugleich scharfen und die Augen reizenden Geruch besitzt. Von der trockenen Masse erhält man, wenn die Operation gut geleitet worden war, gewöhnlich ungefähr

drei Viertheile vom Gewichte des angewendeten Bittermandelöls, ausserdem aber bleibt immer noch eine Quantität davon in der wässrigen Flüssigkeit gelöst, und zwar um so mehr, je mehr Alkohol angewendet worden war; diese kann man durch Abdampfen oder durch Abdestilliren des Weingeistes gewinnen, allein dieses Product ist nicht so rein als das durch Wasser gefällte. Auch in das Fliesspapier zieht sich ein Theil des festen Körpers mit ein, da er in dem ölartigen Producte leicht löslich ist.

Der feste Körper löst sich leicht in Aether, namentlich in heissem, noch leichter aber in kochendem Alkohol, und man kann sagen, dass der geschmolzene Körper sich in allen Verhältnissen mit heissem Alkohol mischt und damit eine gleichförmige Flüssigkeit bildet. Wenn die zwischen Fliesspapier gepresste Masse ziemlich fest und weiss ist, kann man sie sogleich aus Alkohol umkrystallisiren, enthält sie aber viel von dem ölartigen Producte, wodurch sie schmutzig grünlich gefärbt erscheint (was besonders der Fall ist, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl angewendet und die Reaction nicht vorsichtig geleitet hat, oder wenn man zu grosse Mengen in Arbeit genommen und zu stark erhitzt oder zu lange gekocht hat), so ist es besser, anfangs den Körper in der möglichst kleinsten Menge Aethers kochend aufzulösen; beim Erkalten setzt sich dann der feste Körper in kleinen Körnern ab, welche man in einem mit Asbest zugestopften Trichter mit kaltem Aether abwäscht. Durch Umkrystallisiren dieser Körner aus Alkohol erhält man nun rhombische Tafeln, welche eine bedeutende Ausdehnung in der Länge und Breite annehmen, wenn sie aus schwachem Alkohol sich absetzen, in welchem der Körper in der Siedhitze ziemlich leicht löslich ist, da er sich auch in Wasser etwas auflöst. Beim Erhitzen bis + 130° C. schmilzt er zu einer farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit; sein Siedepunkt liegt jenseits 300° C. Destillirt man ein unreines Präparat, so erhält man ein ölartiges, gelbliches Destillat von besonderem, schwachen Geruche, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich, in Aether aber leicht löslich ist und gar keine Krystalle liefert; das bei der Destillation eines reinen

Products übergehende Destillat dagegen erstarrt, namentlich wenn man nur mit kleinen Mengen operirt und nicht zu stark erhitzt, zu einer krystallinischen Masse, welche aus unverändertem Körper mit einer nur sehr geringen Beimengung eines ölartigen Productes besteht.

Der Analyse zufolge entspricht die Zusammensetzung des neuen Körpers der Formel

$$C_{14}H_{14}O_2.$$

0,4497 Grm. des bei + 100° getrockneten Körpers gaben 0,2675 Wasser und 1,2900 Kohlensäure, entsprechend 6,60 p.C. Wasserstoff und 78,23 p.C. Kohlenstoff.

0,667 Grm. des trocknen Körpers gaben 0,395 Wasser und 1,923 Kohlensäure, entsprechend 6,57 p.C. Wasserstoff und 78,62 p.C. Kohlenstoff.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{14} = 168	78,50	78,23	78,62
H_{14} = 14	6,54	6,60	6,57
O_2 = 32	14,96		
	100,00		

Es haben sich folglich zwei Moleküle Bittermandelöl mit zwei Molekülen Wasserstoff zu einem Molekül des neuen Körpers verbunden, nach der Gleichung:

$$2C_7H_6O + 2H = C_{14}H_{14}O_2.$$

Die Zersetung, welche der neue Körper bei der Destillation erleidet, gestattete nicht das specifische Gewicht seines Dampfes zu bestimmen, aber sowohl die Höhe des Kochpunktes, als auch das sogleich zu beschreibende Verhalten gegen oxydirende Körper zeigen, dass bei seiner Bildung in der That eine Verdoppelung des Moleküls des Bittermandelöls stattgefunden hat, und man kann daher den neuen Körper *Hydrobenzoin* nennen. Durch oxydirende Körper verwandelt sich dasselbe ausserordentlich leicht in Benzoin; die Reaction ist vollkommen rein und es bilden sich keinerlei Nebenproducte. Uebergiesst man Hydrobenzoin mit seinem doppelten Gewichte Salpetersäure von ungefähr 1,36 sp. Gew., so findet bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung statt, bei gelinder Erwärmung aber beginnt die Entwickelung rother Dämpfe, das Gemenge erhitzt sich von selbst stärker, der feste Körper schmilzt und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssig-

keit an; schüttelt man nun die Flüssigkeit stark um, so schäumt der geschmolzene Körper stark auf, und gesteht plötzlich zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse ohne dass eine Erniedrigung der Temperatur stattgefunden hat. Die gebildete feste Masse, welche in kochendem Wasser nicht schmilzt, sich in Weingeist nicht leicht und in Aether noch schwerer löst, ist nichts anders als reines Benzoin; sein Gewicht beträgt fast soviel als das des angewandten Hydrobenzoins. Es versteht sich von selbst, dass, wenn man stärkere Salpetersäure anwendet und das Gemisch lange erhitzt, man Benzil und nicht Benzoin erhält, weil letzteres durch starke Salpetersäure leicht in erteres übergeführt werden kann.

Das Hydrobenzoin erleidet keine Veränderung weder durch wässrige, noch durch alkoholische Kalilösung; ein reines Präparat wurde mehrmals mit einer alkoholischen Kalilösung so lange gekocht, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, und dennoch bestand die obere Schicht aus unverändertem Hydrobenzoin, mit einer kleinen Menge Weingeist und Kali gemengt, die untere aber aus wässriger Kalilösung mit einer kleinen Menge aufgelösten Hydrobenzoins. Keine Spur dieses letzteren war verschwunden; diese Unangreifbarkeit des Hydrobenzoins durch Aetzkali ist aber sehr bemerkenswerth.

LII.
Ueber die bei der Schwefelsäurefabrication beobachteten Krystalle.

Von
Dr. **R. Weber.**

(A. d. Monatsberichten der Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Febr. 1862.)

Ueber die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle herrschen verschiedene Ansichten. Nach Clément und

Desormes, welche diese Verbindung zuerst beobachteten, bestehen dieselben aus Schwefelsäure und Stickoxydgas. Dieser Ansicht tritt auch A. Rose bei, welcher durch Einleiten von Stickoxyd in concentrirte Schwefelsäure obige Krystalle erhielt. Gaultier de Claubry, de la Provostaye, Mitscherlich halten sie für eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure. Otto nimmt darin Untersalpetersäure verbunden mit Schwefelsäure an; derselben Ansicht ist Weltzien, welcher aus seinen Analysen für die Substanz die Formel

$$6SO_2 + 2NO_4 + 4HO$$

ableitet.

Um die Krystalle zunächst frei von anhaftender Säure darzustellen, wurde trockne schweflige Säure in rauchende Salpetersäure geleitet. Die Salpetersäure befand sich in einer weithalsigen Kochflasche, welche während der Operation gut abgekühlt wurde, ein Haupterforderniss für eine reichliche Ausbeute.

Das Einleiten wurde so lange fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens breiartig geworden, ein Theil der Salpetersäure noch unzersetzt geblieben war. Die breiige Masse wurde in dünner Lage auf einen getrockneten Ziegelstein gebracht und damit unter eine Glocke neben Schwefelsäure gestellt.

Nach zwei bis drei Tagen erscheint die Masse schneeweiss, die Salpetersäure ist in den Stein gedrungen, die Krystallblättchen der Verbindung sind trocken und werden dann mit einem Platinblech von dem Steine abgehoben.

Es ist sehr wesentlich, dass etwas Salpetersäure unzersetzt bleibt. Die Krystalle sind nämlich in dieser Säure wenig löslich. Die von Säure durchdrungenen Krystalle werden auf dem porösen Steine leicht getrocknet, weil die Säure an den Krystallen wenig haftet. Die Schwefelsäure dagegen löst die Verbindung sehr leicht und bildet dann ein wenig flüssiges, öliges Liquidum, welches von den Krystallen nicht so vollständig getrennt werden kann.

Durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf englische Schwefelsäure erhält man dieselbe Verbindung, jedoch weniger frei von anhaftenden Säuren.

Feuchte schweflige Säure mit Untersalpetersäure giebt dasselbe Product.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden bestimmt:

1) die Schwefelsäure,

2) das Wasser,

3) der Stickstoff,

4) der Sauerstoff, welcher an Stickstoff gebunden, denselben höher als zu Stickoxyd oxydirt hatte.

Für die Wägungen wurde die Substanz in ein Glasröhrchen mit gut schliessendem Korkstöpsel gebracht und gewogen, was mit aller Sicherheit geschehen konnte. Zu den Analysen wurde die durch Einleiten von schwefliger Säure in rauchende Salpetersäure erhaltene Masse benutzt.

1) *Schwefelsäurebestimmung.*

Das Glasröhrchen mit der Substanz wurde in Wasser gebracht, die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung gefällt, der Niederschlag getrocknet und geglüht. Darauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um die löslichen Barytsalze, die durch Wasser nicht zu entfernen sind, fortzuschaffen. Es lieferten dann:

Substanz.	Schwef. Baryt.	Schwefelsäure.
1,603	3,005	64,3 p.C.
1,957	3,645	63,9 „
1,559	2,906	64,0 „
1,675	3,128	61,1 „

Die aus Schwefelsäure und Untersalpetersäure bereitete Masse ergab:

1,646	3,120	65,1 p.C.

also nahe dieselbe Menge von Schwefelsäure.

2) *Wasserbestimmung.*

In ein Verbrennungsrohr, am vorderen Ende ausgezogen, wurde eine 6″ lange Schicht von Kupfer gebracht; hinter diese eine Schicht frisch ausgeglühter Magnesia. Die Substanz wurde dann auf die Magnesia geschüttet und mit einer Schicht Magnesia bedeckt. Hierauf wurde das Glasröhrchen mit dem Rest der Substanz in das Rohr ge-

legt, und darauf durch dasselbe ein Strom von sorgfältig getrockneter Luft geleitet. Am vorderen Ende des ausgezogenen Verbrennungsrohrs befanden sich zwei gewogene Chlorcalciumröhren. Die Gewichtszunahme letzterer Röhren betrug bei Anwendung von:

Substanz.	Wasser.	HO auf 100 Theile.
1,670	0,167	10,0 p.C.
1,353	0,140	10,3 „
1,506	0,159	10,5 „
1,171	0,111	9,5 „

Das Wasser enthielt stets Spuren von Säure, obgleich die 6" lange Kupferschicht völlig glühte, wohl in Folge der geringen Zersetzung der erzeugten schwefelsauren Magnesia.

3) *Stickstoffbestimmung.*

Das Verbrennungsrohr war wie oben beschrieben hergerichtet, nur war vorn ein Gasleitungsrohr statt des Chlorcalciumrohrs eingesetzt. Durch ein Gasometer wurde ein Strom reiner Kohlensäure über den Inhalt des Rohrs geleitet, welcher den Stickstoff in eine über Quecksilber gesperrte Glocke führte. Nach Entfernung der Kohlensäure durch Kali fanden sich in der Glocke Stickstoff von:

Substanz.	Volumen auf 0° u. 760 red.	Gewichtsprocent.
1,461	120	10,3 p.C.
1,541	123	10,0 „
1,611	130	10,2 „
1,767	150	10,1 „

Das Gas wurde auf Stickoxyd mit Eisenvitriol geprüft, es wurde indess durch die concentrirte Lösung des Salzes Nichts absorbirt, so dass keine Correction in dieser Beziehung einzuführen war.

4) *Die Sauerstoffbestimmung*

ist für die Ermittelung der Zusammensetzung sehr wesentlich, sie ist bei den früher angestellten Untersuchungen nicht ausgeführt worden.

Die gewogene Substanz wurde in dem Gläschen mit concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen und gelöst.

Das Gläschen in eine Kochflasche gebracht, welche eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung einer gewogenen Menge von Eisenvitriol enthielt und in welchem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Das nicht oxydirte Eisenoxydul wurde, nach der Entfernung des Stickoxyds durch Kochen, mit Chamäleon zurückgemessen. Es wurde auf diese Weise der Sauerstoff gefunden, welchen die Verbindung ausser dem in Stickoxyd enthielt. Ohne Anwendung des Lösungsmittels erhält man keine genauen Resultate, weil die Krystalle sich zu schnell in der Eisenvitriollösung zersetzen. Dass diese Titrirmethode für die Bestimmung der salpetrigen Säure brauchbar ist, habe ich durch Analyse von salpetrigsaurem Silberoxyd festgestellt. Es ergaben:

Substanz.	Sauerstoff über NO_2.
1,557	5,8 p.C.
1,623	5,8 „
1,833	6,3 „
1,213	6,0 „

Diese Werthe führen zu der Formel:

$$2SO_3 + HO + NO_3$$

nach welcher die Substanz enthalten müsste:

	Berechnet.	Gefunden.
SO_3	= 63,01 p.C.	63,9—64,0 p.C.
HO	= 7,06 „	9,5—10,5 „
N	= 11,03 „	10,0—10,3 „
O	= 6,30 „	5,8— 6,3 „

Die Krystalle enthalten also einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure und etwas mehr Wasser als nach obiger Formel darin sein dürfte, was seine Erklärung in der nicht vollkommen erfolgten Trocknung durch den Ziegelstein findet.

Dagegen ist die Sauerstoffbestimmung für die Oxydationsstufe des Stickstoffs entscheidend. Wäre darin NO_2 enthalten, so müsste für den Sauerstoff der Werth Null gefunden sein, enthielte die Masse NO_4, wie Weltzien annimmt, so würden nach seiner Formel $3SO_3 + 2HO + NO_4$, sich haben 8,7 p.C. Sauerstoff ergeben müssen. Wie die gefundenen Zahlen beweisen, weichen die Werthe nur we-

nig unter einander ab und erreichen niemals diese Grösse, so dass der Gehalt an Untersalpetersäure unzulässig ist.

Die Formel für die Krystalle lässt sich auch schreiben:

$$SO_3HO + SO_3NO_3$$

dann sind dieselben eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit schwefelsaurer salpetriger Säure.

Bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäurehydrat würde dann ein Theil Wasser durch salpetrige Säure zersetzt und Salpetersäurehydrat gebildet werden:

$$2(SO_3HO); NO_3NO_5 = SO_3HO + SO_3NO_3; NO_5HO$$

Es findet nicht eine einfache Absorption der NO_4 von der Schwefelsäure statt, denn die Masse wird durch einen Ueberschuss von NO_4 niemals trocken, vielmehr enthält sie stets Flüssigkeit, wohl Salpetersäurehydrat, imbibirt.

Durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure und Untersalpetersäure entsteht unter Gasentbindung eine unzersetzt schmelzbare, weisse, harte, krystallinische Verbindung von hohem specifischen Gewicht, welche annähernd die Zusammensetzung:

$$2SO_3 + NO_3$$

hat, also die wasserfreie Verbindung ist. Dieselbe löst sich, obgleich sie 70 p.C. SO_3 enthält, in Wasser ohne heftige Reaction auf. Durch Erhitzen entweichen braune Dämpfe. Setzt man die Destillation fort, so nähert sich die übergegangene Masse in ihrer Zusammensetzung der Formel

$$3SO_3 + NO_3$$

Eine scharfe Trennung beider ist bis jetzt nicht gelungen. Der Verf. ist bemüht dieselbe zu bewerkstelligen. Ebenso ist er beschäftigt das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zur selenigen Säure, so wie das der Untersalpetersäure zu anderen wasserfreien Säuren zu ermitteln.

LIII.
Ueber Aluminate und Fluorüre.

Ch. Tissier (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 627) macht darauf aufmerksam, dass die Thonerde fähig zu sein scheint, sich in mehreren Verhältnissen mit den Alkalien zu verbinden und dass ausser dem bekannten Aluminat Al_2O_3, NaO auch noch ein dreibasisches $Al_2O_3, 3NaO$ existirt.

Die Thonerde bildet mit den Alkalien Verbindungen, welche mehreren natürlichen Doppel-Fluorüren correspondiren und es genügt das Fluor in den Formeln dieser Fluorüre durch Sauerstoff zu ersetzen um auf folgende Reihe zu kommen:

		Doppelfluorüre.	Correspond. Aluminate.
Kryolith		$Al_2F_3, 3NaF$.	$Al_2O_3, 3NaO$.
Chiolith	1. Var.	$2(Al_2F_3), 3NaF$ (Hermann).	$2Al_2O_3, 3NaO$.
	2. Var.	$Al_2F_3, 2NaF$ (Chodnew).	$Al_2O_3, 2NaO$.
Unbekannt		Al_2F_3, NaF.	Al_2O_3, NaO.

Ferner beschreibt der Verf. die Einwirkung des Kalkhydrats auf Kryolith, bei welcher er das oben erwähnte dreibasische Natronaluminat, sowie ein ähnliches Kalkaluminat erhalten hat.

1) Behandelt man *Kryolith* mit der *aequivalenten* Menge *Kalkhydrat* so erhält man: *Natronaluminat*, *Kalkaluminat*, *Fluornatrium* und *Fluorcalcium*.

2) Wendet man einen *geringen Ueberschuss* von Kalk an, so sind die Producte: *Natron-* und *Kalkaluminat*, *Natronhydrat* und *Fluorcalcium*.

3) Bei einem *grossen Kalküberschuss* aber entsteht: *Kalkaluminat*, *Natronhydrat*, *Fluorcalcium*.

Das *Natronaluminat*, auf diese Weise dargestellt, ist weiss, unkrystallisirbar, weniger ätzend als Natron, löslich in allen Verhältnissen in kochendem und beinahe in demselben Maasse wie Natron in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, der es je nach der Concentration in Thonerde und Aetznatron zersetzt.

Es ist wenig schmelzbar und erweicht nur bei der Temperatur wo sich Natrium bildet. Mit Säure gesättigt giebt

das Aluminat einen reichlichen Niederschlag von Thonerde, der sich in überschüssiger Säure auflöst. Kohlensäure und Borsäure jedoch lösen die gefällte Thonerde nicht wieder auf, ebenso verhalten sich die Bicarbonate von Natron und Kali.

Auf dieses Verhalten der Kohlensäure gründete der Verf. ein Verfahren zur Fabrication von Thonerde und kohlensaurem Natron aus Kryolith.

Kalk giebt mit dem Natronaluminat Aetznatron und sich ausscheidendes Kalkaluminat. Bei längerem Kochen mit dem Natronaluminat werden einige unlösliche Salze, z. B. Gyps, ganz wie durch kohlensäures Natron zerlegt, dagegen scheint es auf kohlensauren und phosphorsauren Kalk durchaus nicht zu wirken.

Trotz seiner kaustischen den Hydraten ähnlichen Eigenschaft verseift es die Fette nicht und der Verf. zieht aus diesem Verhalten den Schluss, dass das als dreibasisch betrachtete Aluminat nicht ein Gemenge war von Natronhydrat und einbasischem Aluminat, denn in diesem Falle würde natürlich das Aetznatron verseifend gewirkt haben. Eisen und Kohle wirken bei sehr hoher Temperatur nicht auf das Natronaluminat.

Die schon lange in der Färberei und im Zeugdruck als Mordants angewendeten Aluminate von Kali oder Natron geben bekanntlich, besonders wenn sie frei von Eisen und fremden färbenden Stoffen sind, mit Krapp viel schönere und lebhaftere Farben als die mit gewöhnlichen Mordants erhaltenen, wie z. B. mit essigsaurer oder holzessigsaurer Thonerde. — Nur müssen die mit Natronaluminat gebeizten Stoffe längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, wobei die Kohlensäure allmählich sich des Natrons bemächtigt und die Thonerde frei macht, welche sich auf solche Weise ganz besonders leicht mit der Faser verbinden kann.

Die Fixation dieser Beize kann also beschleunigt werden durch doppeltkohlensaures Natron, Borsäure, Seifenwasser, kieselsaures Natron, Kalkwasser, schwefelsauren Kalk.

Barytaluminat. Kalkaluminat. Was der Verf. über die Existenz mehrerer Natronaluminate gesagt, ist nach ihm auch auf die Verbindungen der Thonerde mit Kalk an-

zuwenden. Man kann nämlich durch doppelte Zersetzung leicht Niederschläge erhalten, welche 33—52 p.C. Thonerde enthalten, und in denen weder Thonerde noch Kalk im freien Zustande ist.

Das Kalkaluminat, das sich am meisten der Formel $Al_2O_3, 3CaO$ nähert, stellt einen weissen, wenig gelatinösen, in verdünnter Säure leicht löslichen Niederschlag dar, der nicht zersetzt wird durch kochende Kalilauge, in lebhafter Rothgluth zu einem undurchsichtigen Glas schmilzt, das von Säure sehr wenig angegriffen und durch kochende Borsäurelösung in das Aluminat $2Al_2O_3, 3CaO$ umgewandelt wird, indem die Borsäure einen Theil der Base entzieht, wie diess beim dreibasischen Phosphat der Fall ist.

Das Barytaluminat will der Verf. noch näher untersuchen, es entsteht nicht beim Mischen der Lösungen eines Barytsalzes und Natronaluminat.

LIV.

Krystallformen einiger Oxyde.

A. E. Nordenskjöld hat einige Notizen über Krystallformen von Oxyden mitgetheilt (*Oefvers. af Akad. Förhandl.* 1860. *p.* 439).

1) Das *Eis* besteht nach den bisherigen Beobachtungen aus Formen des hexagonalen Systems. Diess hat der Verf. bestätigt gefunden an einem bei starker Kälte eingetretenen Schneefall, in welchem sich viele gut ausgebildete sechsseitige Prismen mit den geraden Endflächen (optisch einaxig) und einige sehr wenige vorfanden, deren horizontale Kanten an einem Ende des Krystalls durch Pyramidenflächen abgestumpft waren, am anderen Ende nicht, also hemimorphe Gestalten. Der Verf. macht darauf aufmerksam, wie wichtig diese Hemimorphie vielleicht für manche optische Erscheinungen der Atmosphäre sei, insofern nach den bisherigen Erfahrungen die meisten hemimorphen Krystalle bei

Erwärmung und Abkühlung entgegengesetzte Elektricitäten an den beiden Enden annehmen. — Der Verf. hat aber auch gefunden, dass bei einem Reif auf den Fenstern sich kleine rechtwinklige, dem Kochsalz ähnliche Parallelepipeda abgesetzt hatten, welche längsgestreift waren, das durchgehende Licht polarisirten und daher entweder dem quadratischen oder rhombischen System angehören mussten. Demnach ist das Eis dimorph.

2) *Ceroxyduloxyd* kann man in Krystallen des regulären Systems erhalten, meistens in Combinationen des Oktaëders und Würfels als Mittelkrystall, wenn Cerchlorür mit etwas Borax 48 Stunden im Porcellanofen gelassen wird. Beim Behandeln der schwach gelben Schmelze mit Salzsäure zerfällt sie in ein schweres Pulver meist farbloser und durchsichtiger Krystalle. Diese lösen sich nicht in Salzsäure, aber nach langer Digestion in Schwefelsäure mit gelber Farbe; sie bestehen aus $\dot{C}e\dddot{G}e$ und haben 6,942—6,931 spec. Gewicht bei 15,5°. In einem anderen Versuch erhielt man ziegelrothe Krystalle von 7,092 spec. Gew. bei 14,5°.

3) *Lanthanoxyd.* Ein unter der Bezeichnung „kohlensaures Lanthanoxyd, so rein man es erhalten kann," vorgefundenes Präparat lieferte mit Borax und Boraxschmelze im Porcellanofen nach dem Auszug mit warmem Wasser ein glänzendes schwach bräunliches Krystallpulver, in welchem unter dem Mikroskop regelmässige, sechsseitige durch sechsseitige Pyramiden abgestumpfte Prismen neben gestreiften Prismen zu erkennen waren. Erstere scheinen reines Lanthanoxyd zu sein, letztere ein borsaures Salz $\dot{L}a_6\dddot{B}$. Die Krystallform des reinen Lanthanoxyds ist gleichwohl nicht hexagonal, sondern rhombisch und zwar mit dem annähernden Axenverhältniss a : b : c = 1 : 0,5658 : 0,6863. Das spec. Gew. der mit ein wenig borsaurem Salz vermischten Krystalle ist = 5,296 bei +16°. Sie nehmen kein Wasser auf und lösen sich in Salzsäure leicht und vollständig auf.

4) *Didymoxyd.* Auf dieselbe Art wie vorher erhielt man aus Didymoxyd ziemlich grosse himbeerrothe gestreifte Prismen von 5,825 spec. Gew. bei +14° und 90,9 p.C. Di-

dymoxyd = $\dot{D}i_6\dddot{B}$, ein anderes Mal ein graurothes Krystallpulver mit 87 p.C. Didymoxydgehalt.

5) *Manganoxyduloxyd* liefert, mit Borax geschmolzen, neben Prismen, die nicht näher untersucht wurden, ziemlich grosse Quadratoktaëder von $\dot{M}n\dddot{M}n$.

6) *Bleioxyd.* Die durch Schmelzen von Bleioxyd mit Aetzkali entstehenden vierseitigen Tafeln gehören zum rhombischen System a : b : c = 1 : 0,6706 : 0,9764. Häufig Durchkreuzungszwillinge mit der Zwillingsebene $\breve{p}\infty$.

7) *Zinnoxydul.* Die blauschwarzen mikroskopischen Krystalle, welche durch Kochen überschüssigen Zinnoxydulhydrats mit Kalilauge entstehen, sind an den Kanten abgestumpfte Hexaëder von 6,04—6,17 spec. Gew.

8) *Quecksilberoxyd.* Das im Handel vorkommende ziegelrothe Pulver besteht aus mikroskopischen Krystallen des rhombischen Systems (a : b : c = 1 : 0,6522 : 0,9459) mit zahlreichen Flächen, aber selten vollständig ausgebildet. Es ist mit dem Bleioxyd isomorph.

9) *Wismuthoxyd.* Beim Schmelzen von Wismuthoxyd mit Kalihydrat erhält man ausgezogene gelbe durchsichtige rhombische Prismen mit zahlreichen Flächen und dem Axenverhältniss a : b : c = 1 : 0,8165 : 1,0640.

10) *Arsenige Säure* krystallisirt aus einer mit der Säure übersättigten warmen Kalilösung beim Abkühlen und langsamen Verdunsten in sechsseitigen Tafeln, welche optisch zweiaxig sind.

11) *Chromsäure*, auf die gewöhnliche Art dargestellt, bildet rhombische Prismen (a : b : c = 1 : 0,692 : 0,6285), häufig Zwillingskrystalle. Die hauptsächlichen Flächen sind zwei Prismen ∞p und $\infty p\frac{1}{2}$, zwei Oktaëder p und 3p, und das Pinakoid $\infty\bar{p}\infty$.

12) *Wolframsäure.* Schmilzt man Wolframsäurehydrat mit Borax im Porcellanofen, so erhält man kleine aber schöne durchsichtige weiche Tafeln oder kurze Prismen des rhombischen Systems (a : b : c = 1 : 0,6966 : 0,4026), gewöhnlich begrenzt durch zwei Prismen ∞p und $\infty p 2$, das Pinakoid $\infty\bar{p}\infty$ und die Endfläche op. Bei der Behandlung des Schmelzproducts, um die Krystalle zu isoliren,

digerirt man zuerst mit Salzsäure, dann vorsichtig mit Ammoniak. Die talkartigen Krystalle dieser Säure enthielten 1,6 p.C. fremde Substanzen ($\ddot{S}i$ und $\ddot{S}n$) und hatten 6,302 bis 6,384 spec. Gew.

13) *Zirkonsäure*, mit Borax im Porcellanofen geschmolzen, dann mit Salzsäure behandelt, bleibt als ein weisses krystallinisches Pulver von 5,71 spec. Gew. bei $+ 15^0$ ungelöst. Dieses erscheint unter dem Mikroskop als schöne farblose durchsichtige quadratische Prismen mit Quadratoktaëdern combinirt (a : c = 1 : 1,0061), welche das Licht polarisiren. Die zu dem obigen Versuch verwandte Zirkonerde war aus dem Katapleït von Brevig aus einer nicht ganz gesättigten salzsauren Lösung mit Oxalsäure gefällt. Die aus den Zirkonen von Expailly auf gleiche Weise dargestellte Zinkonsäure gab gleiche Krystalle von 5,742 spec. Gew. bei $+ 15^0$.

14) *Niobsäure*, aus dem Niobit von Middletown dargestellt, gab beim Schmelzen mit Borax platte rechtwinklige Tafeln des rhombischen Systems, nur von drei Flächenpaaren begrenzt. Die Untersuchung im polarisirten Licht wies nach, dass die Krystalle nicht dem quadratischen System angehören. Das spec. Gew. der in zwei verschiedenen Schmelzen dargestellten Krystalle war bei $+ 14^0$ = 5,48 und 5,20.

LV.

Zinnsaures und antimonsaures Zinnoxydul.

Die Angaben Frémy's über die Verbindungen der Zinnsäure und Metazinnsäure mit Zinnoxydul (s. dies. Journ. XXVI, 110) hat H. Schiff (Ann. der Chem. u. Pharm. CXX, 47) experimentell geprüft und darüber andere Ansichten gewonnen.

Die durch Digestion des Metazinnsäurehydrats (aus Salpetersäure dargestellt) mit Zinnchlorür gewonnene gelbe Verbindung hat keine der von Frémy ihr zugetheilten

Formeln, weder $\dot{S}n\ddot{S}n_2$ noch $\dot{S}n\ddot{S}n_5$, sondern besteht nach dem Verf. aus $\dot{S}n\ddot{S}n_6$ im wasserfreien Zustande; sie ist aber wasserhaltig und die Analysen weisen etwas mehr als 4 At. Wasser auf. Sie giebt ihr Wasser bei 120° nicht vollständig ab und verliert die letzten Antheile erst, wenn beim Erhitzen an der Luft das Oxydul sich höher oxydirt. Im Kohlensäurestrom entwässert ist sie zimmtbraun und wasserfrei.

Wird entwässerte Zinnsäure und Zinnchlorürlösung digerirt, so entsteht eine chocoladebraune Verbindung, die bei 100° noch Wasser enthält und aus $\dot{S}n\ddot{S}n_{20}$ besteht.

Das Zinnsäurehydrat, aus Zinnchlorid durch Marmorstücken und nachher Kalkwasser gefällt, liefert auf dieselbe Weise wie oben mit Zinnoxydul eine gelbe Verbindung, welche aus $\dot{S}n\ddot{S}n_6 + 5\dot{H}$ besteht, und da dieselbe sich in Nichts von der obigen unterscheidet, so vermuthet der Verf., dass auch die Letztere 5 At. Wasser enthalte.

Dass die genannten Verbindungen in der That Zinnoxydul enthalten, hat schon Frémy nachgewiesen und der Verf. in ihrem Reductionsverhalten gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Eisenschwefelcyanid bestätigt gefunden.

Uebrigens bemerkt der Verf., dass es nicht gerechtfertigt sei, mit Frémy den beiden auf verschiedene Weise dargestellten Hydraten der Zinnsäure eine verschiedene Sättigungscapacität beizulegen, wie sich aus seinen Versuchen ergiebt. Dass aber beide Säuren zwei verschiedene Modificationen darstellen, zeigt ihr sonstiges ungleiches Verhalten.

Wird Antimonsäurehydrat (durch Wasser aus Antimonchlorid gefällt) mit Zinnchlorür längere Zeit bei 80° digerirt, so entsteht ein ziegelrothes Pulver, welches aus $\dot{S}n\ddot{\ddot{S}}b + 2\dot{H}$ besteht, im Kohlensäurestrom erhitzt sein Wasser verliert und dann gelbbraun wird. Das wasserhaltige Salz wird sowohl von Säuren wie von Alkalien nur schwer angegriffen, an der Luft erhitzt geht es in gelbes antimonsaures Zinnoxyd über, welches noch beständiger ist. Dass die Antimonsäure bei der Bereitung der Verbindung nicht in Antimonoxyd reducirt war, ermittelte der Verf. durch

die geringe Gewichtszunahme, welche bei der Behandlung des Salzes mit Salpetersäure stattfand.

Es scheinen ausserdem Verbindungen der beiden Substanzen in anderen Verhältnissen zu existiren, wenigstens erhielt der Verf. das eine Mal eine solche, die der Formel $\dot{S}n\overset{\cdot\cdot}{S}b_2$ entsprach, ein anderes Mal eine von der Zusammensetzung $\dot{S}n_2\overset{\cdot\cdot}{S}b_3 + 4\dot{H}$, erstere mittelst Antimonsäurehydrat, letztere mittelst wasserfreier Säure.

Wasserfreie Antimonsäure geht nach längerer Digestion mit Zinnchlorür zwar eine wasserhaltige Verbindung mit Zinnoxydul von gelber Farbe ein, sie war aber häufig mit etwas einer grauen Verbindung gemengt und nicht davon zu reinigen.

Der Niederschlag, welchen Zinnchlorür in Arsensäurelösung erzeugt, besteht aus Zinnoxyd und arseniger Säure.

LVI.

Ueber jodsaures Natron-Bromnatrium.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Februar 1862.)

Ein Doppelsalz dieser Art erhält man ebenfalls direct durch Auflösen von jodsaurem Natron in einer concentrirten heissen Auflösung von Bromnatrium. Beim Abkühlen oder Verdunsten krystallisirt es in Aggregaten äusserst dünner farbloser und durchsichtiger sechsseitiger Blättchen, die scheinbar rhomboëdrische Combinationen sind, wiewohl sie nicht gemessen werden konnten. Aus der Mutterlauge schiesst Bromnatrium mit 4 At. Wasser an.

Das Doppelsalz löst sich in Wasser leicht auf, ohne sichtbare Zersetzung. Beim Erhitzen giebt es viel Wasser,

schmilzt, entwickelt Sauerstoff und etwas Joddämpfe und hinterlässt eine alkalische Masse.

I. 2,385 lufttrocken verloren beim Stehen über Schwefelsäure zuletzt 0,418, bei 150° noch 0,24, zusammen 0,658 Wasser. Sie gaben nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure 0,882 schwefelsaures Natron = 0,38508 Natron.

II. 2,88 wurden concentrirt aufgelöst und mit salpetersaurem Baryt gefällt. Der scharf getrocknete jodsaure Baryt wog 1,33. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Fällung durch Schwefelsäure wurden 0,65 schwefelsaurer Baryt = 0,4269 Baryt erhalten, so dass 0,9031 Jodsäure vorhanden waren. Durch salpetersaures Silberoxyd fielen 1,836 Bromsilber nieder = 0,7813 Brom. Nach Abscheidung des Baryt- und Silberüberschusses, Abdampfen und Glühen blieben 1,085 schwefelsaures Natron = 0,43737 Natron.

Hiernach sind gefunden:

	I.	II.
Natron	16,15	16,34
Brom		27,13
Jodsäure		31,36
Wasser	27,59	

Legt man die Natronbestimmung von II. zum Grunde, so hat man

Brom	27,13
Natrium	7,80
Natron	5,64
Jodsäure	31,36
Wasser	27,59
	99,52

Demnach besteht das Doppelsalz aus 2 At. Bromnatrium, 1 At. jodsaurem Natron und 18 At. Wasser,

$$(2\mathrm{NaBr} + \dot{\mathrm{Na}}\overset{\therefore}{\ddot{\mathrm{J}}}) + 18\ \mathrm{aq}.$$

				Berechnet.	
2 At.	Brom	= 160	= 28,27		
2 „	Natrium	= 46	= 8,13	} = 16,43 Natron.	
1 „	Natron	= 31	= 5,47		
1 „	Jodsäure	= 167	= 29,51		
18 „	Wasser	= 162	= 28,62		
		566	100		

Etwa zwei Drittel des Wassers entweichen be über Schwefelsäure (berechnet 19,08, gefunden 1'

Die Mengen Brom- und Jodnatrium, welche beim Schmelzen zurückbleiben sollten, betragen 62,9 p.C. In Folge von etwas Jodentwickelung gab der Versuch 61,5 p.C.

LVII.

Ueber die Zusammensetzung des Columbits.

Von

H. Rose.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Februar 1862.)

Der Columbit ist zuerst in den vereinigten Staaten von Nordamerika gefunden worden, später entdeckte man ihn bei Bodenmais in Bayern, im Ilmengebirge in Sibirien (wo er als Begleiter des Samarskits vorkömmt), in Frankreich in der Nähe von Chanteloupe bei Limoges, in Finnland, in Grönland und zu Tirschenreuth in der Oberpfalz. In Frankreich und in Finnland kommt er in der Nähe von Tantaliten vor.

Der Columbit besteht wesentlich aus Unterniobsäure, verbunden mit Eisenoxydul und Manganoxydul. Es ist indessen schwer, aus den Resultaten von vielen Analysen von Columbiten aus den vereinigten Staaten und von Bodenmais (welche man leichter erhalten kann, als die von anderen Fundorten) sich ein richtiges Bild von der rationellen Zusammensetzung des Minerals zu machen. Diese Columbite haben ein sehr verschiedenes specifisches Gew.; sie zeigen im Pulver eine verschiedene Farbe, und man kann sich bei aufmerksamer Betrachtung überzeugen, dass die meisten Exemplare des Minerals, welche man zu beobachten Gelegenheit hat, nicht mehr von der ursprünglichen Beschaffenheit, sondern in einem mehr oder weniger vorgeschrittenen Zustand der Zersetzung sind. Wenn man das Mineral nach den Blätterdurchgängen spaltet, so findet

man oft eine sehr dünne Schicht von unreiner Unterniobsäure, welche man von dem Minerale abnehmen kann. In diesen Stücken ist also durch den Einfluss des Wassers und der Atmosphäre ein Theils des Eisen- und des Manganoxyduls als kohlensaure Salze ausgewaschen worden; ein anderer Theils des Eisenoxyduls ist oft in Magneteisen verwandelt worden und theilt dem Pulver des Minerals eine schwarze Farbe mit, die dem unzersetzten Columbit sonst nicht eigenthümlich ist, der als Pulver eine kirschrothe Farbe zeigt. Die Stücke, in welchen die Zersetzung am meisten vorgeschritten ist, zeigen das höchste specifische Gewicht.

Die Columbite von Grönland und vom Ilmengebirge hingegen haben ihre ursprüngliche Beschaffenheit behalten; sie zeigen ein leichteres specifisches Gewicht als die von Bodenmais und aus den vereinigten Staaten, und haben immer die nämliche Dichtigkeit. Das Pulver des Minerals von diesen Fundstätten ist kirschroth, nie schwarz. Nur durch die Analysen dieser Columbite konnte man über die wahre Zusammensetzung des Minerals richtige Aufklärungen erhalten.

In dem Laboratorium des Verf. sind von dem Columbit von Bodenmais 9 Analysen angestellt worden, theils von ihm selbst, theils von den Herren Afdéef, Jacobson, Chandler, Warren und Finkener. Die untersuchten Exemplare zeigten die verschiedenen Dichtigkeiten 6,39; 6,078; 5,976; 5,971; 5,860; 5,701 und 5,698. Die vom höchsten specifischen Gewicht waren im Pulver schwarz; das Pulver zeigte eine mehr chocoladenbraune und kirschrothe Farbe bei den Exemplaren von minderer Dichtigkeit.

Der Sauerstoff der Basen, des Eisen- und des Manganoxyduls zusammengenommen verhielt sich in den verschiedenen Analysen zu dem der Unterniobsäure wie 1:4,07; 1:3,95; 1:3,7; 1:3,87; 1:3,56; 1:3,53; 1:3,4; 1:3,34 und 1:3,16.

Die Columbite von den vereinigten Staaten sind im Ganzen von einem minder zersetzten Zustand als die von Bodenmais; es finden sich jedoch auch unter ihnen einige von hohem specifischen Gewicht und von schwarzer Farbe

im Pulver. Es sind von diesem Columbit vier Analysen angestellt, theils vom Verf., theils von den Herren Schlieper, Chandler und Oesten. Die Exemplare hatten das specifische Gewicht 6,048; 5,583; 5,708 und 5,483. Auch bei diesen Columbiten war das Pulver, wenn sie eine hohe Dichtigkeit hatten, von schwarzer Farbe; von mehr kirschbrauner Farbe hingegen bei denen von leichterem specifischen Gewicht.

Der Sauerstoff der Basen verhielt sich in verschiedenen Analysen wie 1:3,63; 1:3,48; 1:3,13 und wie 1:3,1. Die Exemplare, in welchen die grössten Mengen von Unterniobsäure enthalten waren, hatten das höchste specifische Gewicht und eine schwarze Farbe im Pulver.

Die reinsten Columbite sind unstreitig die von Grönland, wo sie im Kryolith vorkommen. Sie haben sich offenbar unzersetzt erhalten, und haben desshalb in den verschiedensten Bruchstücken immer dasselbe specifische Gewicht. Die Krystalle sind aber dessen ungeachtet nicht rein, sondern mit Feldspath, bisweilen auch mit Schwefelkies durchwachsen, so dass die kleinsten Bruchstücke mit grosser Sorgsamkeit ausgesucht werden müssen. Diese haben dann die Dichtigkeit 5,374 bis 5,376, und im Pulver 5,4; als solches haben sie eine nicht dunkel-, sondern mehr hellkirschrothe Farbe.

Der Columbit von Grönland ist von den Herren Oesten und Finkener untersucht worden. In zwei Analysen von Bruchstücken verschiedener Krystalle fand ersterer das Sauerstoffverhältniss in den Basen und in der Unterniobsäure wie 1:3,08 und 1:3,14. Letzterer wie 1:3,11.

Von ähnlicher Reinheit wie der Columbit von Grönland ist der Columbit vom Ilmengebirg. Er kommt gemeinschaftlich mit dem Samarskit vor, und oft so mit einander verwachsen, dass man häufig einzelne Krystalle findet, die theilweise aus dem einen und dem anderen Minerale bestehen, ohne dass diese Vermengung der Masse beider Mineralien Einfluss auf die Form ausübt, da beide dieselbe Krystallgestalt haben. Beide Mineralien unterscheiden sich aber wesentlich durch den Bruch, der bei dem Samarskit

muschlig und glänzend, beim Columbit hingegen uneben und matter ist.

Wegen seiner Reinheit haben die verschiedenen Stücke des uralischen Columbits die nämliche Dichtigkeit. Wenn man bedenkt, dass die kleinen Bruchstücke dieses Columbits zur Bestimmung des specifischen Gewichts und zur chemischen Analyse mühsam aus sehr grossen Mengen von Samarskit (2 bis 3 Grm. wohl aus 300 bis 400 Grm.) ausgesucht werden mussten, und die Exemplare, die zu ganz verschiedenen Zeiten auf diese Weise gesammelt wurden, das specifische Gewicht von 5,461 und von 5,447 zeigten, so muss man zu der Ueberzeugung kommen, dass der Columbit vom Ural, eben so wie der von Grönland, noch keine Zersetzung erlitten hat.

Der Columbit vom Ural ist von Herrn Oesten untersucht worden. Er enthält eine sehr geringe Menge von Uranoxyd, das in anderen Columbiten nicht aufzufinden ist, aber keine Yttererde und Magnesia, die man früher in ihm gefunden zu haben glaubte. Herr Oesten fand das Verhältniss des Sauerstoffs in der Unterniobsäure zu dem der Basen wie 1:3,06.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen des Columbits ergiebt sich, dass in den reinsten Abänderungen dieses Minerals, die nicht eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung erlitten haben, die Unterniobsäure mit Eisen- und Manganoxydul in dem Verhältniss verbunden ist, dass sie drei Mal so viel Sauerstoff enthält als die Basen. Ein ähnliches Verhältniss findet im Wolfram zwischen der Wolframsäure und den Basen statt, die bei diesem Minerale, wie im Columbit aus Eisen- und Manganoxydul bestehen.

LVIII.
Der Kischtim-Parisit, ein neues Mineral.

Von
Th. Korovaeff.

(Im Auszuge aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. IV.*)

Dieses Mineral wurde in den Goldwäschen am Flusse Borsowka im Kreise der Kischtimskischem Werke, am Ural gefunden.

Das Mineral war nicht krystallisirt, zeigte eine dunkelbraun-gelbe Farbe, im Pulver viel heller, Bruch kleinmuschlig, Glanz zwischen Fett- und Glasglanz, leicht bröcklich und in kleinen Stücken durchsichtig. Spec. Gew. desselben = 4,784.

Beim Glühen vor dem Löthrohr verliert es schon bei gelinder Hitze seinen Glanz und wird matt, opalartig von gelber Farbe; bei stärkerem Glühen leuchtet es und besitzt dann nach dem Erkalten einen starken Glanz und eine ziegelrothe Farbe. In Flussmitteln löst es sich auf. Mit Borax bildet es in der äusseren Flamme ein gelbrothes Glas, das nach der Abkühlung nur schwach-gelblich gefärbt ist; in der inneren Flamme nimmt das Glas eine schwach-gelbe Farbe an, die beim Erkalten gänzlich verschwindet. Mit dem Phosphorsalz treten dieselben Erscheinungen ein, nur mit dem Unterschiede, dass die Perlen nach dem Erkalten immer farblos werden. Beim Glühen in einer am unteren Ende zugeschmolzenen Glasröhre nimmt das Mineral eine dunklere Farbe an und verliert dabei Wasser. Das Pulver, mit Schwefelsäure übergossen, giebt eine deutliche Reaction auf Fluor durch Aetzen vom Glase. In concentrirter Salzsäure löst sich das Mineral beim Erwärmen auf, wobei sich Kohlensäure und Spuren von Chlor entwickeln. In der sauren Auflösung giebt Schwefelwasserstoffgas keinen Niederschlag; in der neutralen Lösung erhält man durch Schwefelammonium einen farblosen voluminösen Niederschlag, der unlöslich in Aetz-

kali ist, dagegen in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vollständig auflöslich, ein Beweis, dass man es hier mit den Oxyden der Cergruppe zu thun hat. Die von dem Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen auf einem Platinblech gar keinen Rückstand, somit sind in diesem Mineral keine alkalischen Erden und keine Alkalien zu suchen.

Um die Oxyde der Cergruppe näher zu bestimmen, wurde das Pulver des Minerals mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse darauf mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali in der Siedhitze ausgelaugt, wodurch ein krystallinischer Rückstand von citronengelber Farbe (Gegenwart des Ceroxyds) erhalten wurde, der unlösliche in kaltem Wasser (als Zeichen der Abwesenheit von Thonerde), aber leichtlöslich in verdünnter Salzsäure war (ein Zeichen der Abwesenheit von Zirkonerde).

In der salzsauren Auflösung des Minerals giebt Ammoniak einen farblosen voluminösen Niederschlag, der beim Sammeln auf dem Filter eine schwache violette Färbung annahm, die nachher in eine gelbliche überging, bedingt durch die Umänderung von Ceroxydul in Ceroxyd. Dieser mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Ninderschlag wurde nach dem Glühen mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch ein gelber Rückstand von Ceroxyd blieb, der sich nach dem Glühen in concentrirter Salzsäure auflöste. In der vom Ceroxyde abfiltrirten salpetersauren Auflösung wurde durch Ammoniak ein weisser flockiger Niederschlag von Lanthanoxyd hervorgebracht, der nach dem Glühen eine dunkelziegelrothe Farbe annahm und hierdurch die Gegenwart des Didymoxyds darlegte.

In der Lösung, nach dem Schmelzen des Minerals mit saurem schwefelsauren Kali und nach dem Abfiltriren des Ceroxyds, brachte Ammoniak nur einen unbedeutenden Niederschlag hervor, der sich durch seine Farbe als aus Ceroxyd bestehend zu erkennen gab, und desswegen wurde Yttererde, die in dieser Lösung enthalten sein könnte, nicht weiter gesucht.

Dieselbe Erscheinung trat ein, als die Flüssigkeit, die bei der Bearbeitung des citronengelben Niederschlags mit kaltem Wasser erhalten wurde, durch Ammoniak gefällt wurde. Dieser Niederschlag hatte auch alle Eigenschaften des Ceroxyds, nämlich, er veränderte auf dem Filter seine Farbe, nach dem Glühen löste er sich nicht in verdünnter Salpetersäure auf, und beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali ertheilte er der Masse eine gelbliche Färbung.

Nach dieser qualitativen Analyse besteht somit dieses Mineral aus Wasser, Fluor, Kohlensäure, Ceroxyd, Lanthanoxyd und Didymoxyd, welche Bestandtheile nun quantitativ bestimmt wurden, und zwar in folgender Weise:

I. 1,175 Grm. des fein gepulverten Minerals, das über Schwefelsäure getrocknet war, wurden in einem Platinnachen in einer Porcellanröhre geglüht, wobei sie 0,237 Grm. oder 20,17 p.C. verloren und zwar an Kohlensäure 0,202 Grm. oder 17,19 p.C., die in dem Liebig'schen Apparat nach Art der organischen Analyse aufgesammelt wurde, und an Wasser 0,026 Grm. oder 2,20 p.C., das in einer Chlorcalciumröhre verdichtet wurde. Nach diesen Bestimmungen der Kohlensäure und des Wassers musste der Gesammtverlust des Minerals 19,39 p.C. betragen, während die unmittelbare Wägung des Rückstandes, wie eben angemerkt, einen Verlust von 20,17 p.C. gab. Der Unterschied zwischen diesen Werthen lässt sich dadurch erklären, dass das im Mineral vorhandene Ceroxyd beim Glühen in Ceroxydul überging, so dass der Unterschied durch einen Verlust an Sauerstoff erklärt werden kann.

Die geglühte Masse wurde darauf in einem Platintiegel im Muffelofen mit kohlensaurem Natron geschmolzen und dann die Masse mit kochendem Wasser ausgezogen. Die Flüssigkeit, abfiltrirt von dem unlöslichen Rückstande, wurde darauf während längerer Zeit unter Zusatz eines Ueberschusses von essigsaurem Ammoniak gekocht, um dadurch die kohlensauren Salze in essigsaure überzuführen, während sich kohlensaures Ammoniak verflüchtigte. Aus der so erhaltenen farblosen und neutralen Lösung wurde nun durch eine Chlorcalciumlösung das Fluor als Fluorcalcium niedergeschlagen und dieser Niederschlag nach dem Kochen auf

einem Filter gesammelt, ausgewaschen und dem Gewichte nach = 0,143 Grm. bestimmt. Das Filtrat wurde abgedampft, die trockne Salzmasse in einer Platinschale zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht, darauf wieder mit Wasser behandelt, wodurch noch eine Quantität von 0,0055 Grm. Fluorcalcium erhalten wurde. Somit betrug die ganze Quantität Fluorcalcium = 0,1485 Grm., die einem Gehalt von 0,072 Grm. oder 6,12 p.C. Fluor entsprechen. Das so erhaltene Fluorcalcium wurde zur Prüfung in einem Platintiegel mit Schwefelsäure behandelt, geglüht und gab mit Wasser eine vollständige Lösung, wodurch die Abwesenheit von Phosphorsäure wieder belegt wurde.

Der nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron unlösliche Rückstand wurde nach dem Auswaschen in einem Platintiegel unter Befeuchtung mit Salpetersäure geglüht und betrug dem Gewichte nach 0,9185 Grm. oder 78,17 p.C.

Dieses Gemenge der Oxyde wurde nun bei gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt und zwar in 3 verschiedenen Operationen, bis das Gewicht des nachbleibenden Ceroxyds sich nicht mehr veränderte. Hierbei ist zu bemerken, dass das Ceroxyd immer mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd ausgewaschen werden musste, da das Oxyd, so wie man diese Vorsicht unterliess, trübe, wie Titansäure, durchs Filter ging. An Ceroxyd wurde 0,393 Grm. oder 33,19 p.C. Ce_3O_4 *) gefunden, diese entsprechen 0,317 Grm. oder 26,78 p.C. Cerium.

Aus den vom Ceroxyd abfiltrirten salpetersauren Lösungen wurde nach dem Abdampfen das Lanthanoxyd durch Oxalsäure und Ammoniak gefällt, und so nach dem Glühen 0,515 Grm. oder 43,82 p.C. Lanthanoxyd erhalten. Dieses war aber nicht rein, was schon die ziegelrothe Farbe anzeigte und auf einen Gehalt an Didymoxyd hinzeigte, dessen Trennung aber weiter nicht unternommen wurde, da gegen-

---

*) Herrmann hat gezeigt, dass das Ceroxyd nach dem Glühen eine solche Zusammensetzung besitzt. Jahresber. der Chemie 1859, p. 136.

wärtig keine guten Trennungsmethoden vorliegen. Dieses Oxyd löste sich vollständig in verdünnter Salpetersäure auf, und gab beim Abdampfen mit Schwefelsäure theils farblose, theils violett gefärbte Krystalle. Indem ich bei der folgenden Berechnung auf das Vorhandensein von Didym weiter keine Rücksicht nahm, so folgt daraus, dass im Mineral 0,440 Grm. oder 37,46 p.C. Lanthan enthalten sind.

II. Diese Analyse wurde ebenso wie die erste ausgeführt, so dass ich hier nur die Zahlen anzuführen habe.

Aus 0,982 Grm. des getrockneten Minerals wurden 0,193 Grm. oder 19,65 p.C. Kohlensäure und Wasser erhalten. An Fluorcalcium wurden 0,121 Grm. gefunden, die 0,059 Grm. oder 5,97 p.C. Fluor entsprechen, an Ceroxyd (Ce_3O_4) 0,351 Grm. = 35,74 p.C., entsprechend 28,84 p.C. Cermetall und 0,4095 Grm. oder 41,72 p.C. Lanthanoxyd, entsprechend 35,66 p.C. Metall. Bei dieser Analyse ist nur zu bemerken, dass das Ceroxyd eine ziegelrothe Färbung nach dem Glühen zeigte, wahrscheinlich durch einen Gehalt an Didymoxyd, dafür aber das Lanthanoxyd von hellerer Farbe war. Hieraus erklären sich auch die Unterschiede in den Zahlenwerthen dieser und der ersten Analyse.

III. Der Gehalt an Fluor im Mineral wurde noch in folgender Weise bestimmt. Eine bestimmte Quantität des Pulvers wurde, nach dem Glühen, mit einer gewogenen Quantität geschmolzenen phosphorsauren Natrons zusammengeschmolzen und und aus dem hierbei eingetretenen Verlust unter Berücksichtigung des an Stelle des Fluors eintretenden Sauerstoffs der Gehalt an Fluor berechnet.

a) 0,570 Grm. des Minerals verloren beim Glühen 0,110 Grm. oder 19,3 p.C. an Wasser und Kohlensäure. Von diesem Rückstande verloren 0,4425 Grm. beim Glühen mit dem Phosphorsblz 0,0225 Grm., die einem Verlust von 4,10 p.C. im nicht geglühten Mineral entsprechen, hieraus folgt ein Fluorgehalt*) $= \left(\frac{235,7.\ 4,10}{135,7}\right) = 7,10$ p.C.

b) 0,3105 Grm. gaben nach dem Glühen 0,2505 Grm.,

*) 235,7 = Fl.

verloren somit 0,060 Grm. oder 19,32 p.C. Wasser und Kohlensäure. Von diesen verloren 0,246 Grm. beim Schmelzen mit einer gewogenen Quantität Phosphorsalz 0,012 Grm. oder 3,93 p.C. Dieser Verlust entspricht einem Fluorgehalt von 6,82 p.C. im ungeglühten Mineral.

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ergab somit folgende Werthe:

Wasser und Kohlensäure	19,31	p.C.
Oxyde	76,67	„
Fluor	6,96	„

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass in 100 Theilen des Minerals enthalten sind:

	I. p.C.	II. p.C.	III. p.C.	Mittel. p.C.
Kohlensäure	17,19	19,65	19,30	17,19
Wasser	2,20			2,20
Lanthan	37,46	35,66	—	36,56
Cer	26,78	28,84	—	27,81
Fluor	6,12	5,97	6,96	6,35
Sauerstoff (als Verl.)				9,89
				100

Hieraus ergiebt sich folgende Formel:

$$6LaO, CO_2 + (Ce_2O_3 + Ce_2Fl_3 + 2HO) \text{ oder}$$

$$6LaO, CO_2 + 2(Ce_2\begin{Bmatrix}Fl\\O\end{Bmatrix}_3 + HO) \text{ oder}$$

$$3LaO, CO_2 + Ce_2(Fl, O)_3 + HO.$$

Berechnet man nach dieser Formel die Zusammensetzung des Minerals, so hat man:

				p.C.
3	Aeq.	CO_2	= 825,0	17,58
1	„	HO	= 112,5	2,40
3	„	La	= 1767,6	37,67
2	„	Ce	= 1184,2	25,23
1½	„	Fl	= 353,5	7,52
4½	„	O	= 450,0	9,60
			4692,8	100

Diese berechneten Zahlen stimmen so genau, wie man nur erwarten konnte, mit den aus den Versuchen abgeleiteten überein; die Differenzen beim Lanthan und Cer sind durch die mangelhaften Scheidungsmethoden dieser Metalle von einander zu erklären.

Den physikalischen Eigenschaften nach, mit Ausnahme der Krystallisation, nähert sich dieses Mineral sehr dem Parisit aus den Smaragdgruben des Mussothales in Neu-

Granada, der von Bunsen analysirt worden ist. Er unterscheidet sich aber von diesem durch die Abwesenheit von Kalkerde, durch das andere Verhältniss, in welchem die einzelnen Bestandtheile auftreten, und durch das Vorkommen von Ceroxyd. Dieses zeigt sich bei der Behandlung des Minerals mit Salzsäure, wobei sich Chlor*) entwickelt, das man sowohl durch den Geruch als auch, und noch besser, durch die Einwirkung auf eine Indigolösung beobachten kann, indem diese entfärbt wird.

Die Zusammensetzung des Parisits veranschaulicht uns Bunsen**) durch folgende Formel:

$$CaFl + 3\left.\begin{matrix}LaO\\CeO\\DiO\end{matrix}\right\}CO_2 + HO.$$

Der Parisit ist löslich in Salzsäure, doch ohne Chlorentwickelung. Specifisches Gewicht desselben = 4,35.

Aus dieser Zusammensetzung glaube ich folgern zu können, dass das von mir untersuchte Mineral zum Parisit in naher Beziehung steht, sich von demselben aber sowohl durch die Abwesenheit der Kalkerde als auch durch das anderere Verhältniss, in welchem die Bestandtheile mit einander verbunden sind, aufs Bestimmteste unterscheidet, und desswegen schlage ich vor, dieses Mineral *Kischtim-Parisit* zu nennen.

---

*) Hierbei muss ich aber bemerken, dass wenn man schon an und für sich eine Ceroxydlösung, wie schwefelsaures Ceroxyd, mit einer Indigolösung kocht, diese entfärbt wird, indem sich das Ceroxyd zu Oxydul reducirt und der frei werdende Sauerstoff auf die Indigolösung seine Wirkung ausübt. Bei der Behandlung dieses Minerals mit Schwefelsäure und Indigolösung trat auch diese Reaction ein, doch in diesem Fall konnte man die Entfärbung der Indigolösung von dem Freiwerden des Fluors herleiten. Vergleichende Versuche mit reinen Ceroxydlösungen haben die Thatsache aufs Bestimmteste dargethan.

**) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 1860, p. 246.

LIX.
Mineralanalysen.

Einige der seltneren Mineralien vom Mte. Somma, die bisher noch nicht genau chemisch untersucht waren, hat Rammelsberg analysirt (Pogg. Ann. CIX, 567).

1. *Chrysolith* (Olivin, Peridot). Die schon vor langer Zeit durch Walmstedt untersuchten gelbgrünen Chrysolithe vom Vesuv sind in ihrer Zusammensetzung übereinstimmend mit den Olivinen von Grönland, dem Ural, des Vulkans Antuco (Chile), der Insel Fogo (Capverdisch), des Basalts von Langcas und von Engelhaus (bei Karlsbad), sowie des Meteoreisens von Atacama; sie enthalten 1 At. $\dot{Fe}$ auf 5 At. $\dot{Mg}$. Die meisten basaltischen und meteoritischen Olivine enthalten 1 At. $\dot{Fe}$ auf 9 At. $\dot{Mg}$, die kleinen grünen Körner aus dem Sande am Meerufer nahe beim Vesuv 1 At. $\dot{Fe}$ auf 7 At. $\dot{Mg}$.

Der weisse Peridot, den der Verf. neuerdings untersuchte, hat 3,243 spec. Gew., ist krystallisirt und besteht fast nur aus $\dot{Mg}_2\ddot{Si}$; denn er enthält 41 At. $\dot{Mg}$ gegen 1 At. $\dot{Fe}$. In 100 Theilen:

$\ddot{Si}$	42,41
$\dot{Mg}$	53,30
$\dot{Fe}$	2,33

Er gelatinirt als Pulver mit Salzsäure, aber schwierig. Levy hat denselben mit dem Namen „Forsterit" belegt.

2. *Monticellit.* Dieses Mineral hat die Krystallform des Chrysoliths; es unterscheidet sich von letzterem durch dunklere Farbe, geringere Härte, leichtere Zersetzbarkeit durch Säuren und das specif. Gew.

Die gelblich-grauen Krystallbruchstücke haben ein spec. Gew. = 3,119, lösen sich anfangs völlig auf und dann gelatinirt die Lösung. Die Zusammensetzung ist:

$\dddot{Si}$	37,89
$\dot{Ca}$	34,92
$\dot{Mg}$	22,04
$\dot{Fe}$	5,61

$$\text{Formel: } \dot{Ca}_2\dddot{Si} + \left.\begin{matrix}\frac{7}{8}\ \dot{Mg} \\ \frac{1}{8}\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}_2 \dddot{Si}$$

Mit ihm identisch zu sein scheint Breithaupt's Batrachit aus dem Fassathal.

3. *Sarkolith.* Dieses im quadratischen System auftretende fleischrothe Mineral hat 2,932 spec. Gew., gelatinirt vollständig mit Salzsäure und besteht aus

$\dddot{Si}$	39,79	40,78	40,97
$\dddot{\bar{Al}}$	22,15	21,07	21,39
$\dot{Ca}$	31,59	—	33,14
$\dot{Na}$	3,30		
$\dot{K}$	1,20		

$$\text{Formel: } 3.\left.\begin{matrix}\dot{Ca} \\ \dot{Na} \\ \dot{K}\end{matrix}\right\}_2 \dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}_2\dddot{Si}_3$$

Das Mineral scheint eine Spur Fluor zu enthalten.

Obwohl vom Sarkolith verschieden, steht doch der Humboldtilith zu ihm in naher Beziehung, denn sein Krystallsystem ist dasselbe und seine Zusammensetzung 6. $\dot{R}_2\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3$.

4. *Sodalith.* Die unter sich wenig übereinstimmenden Analysen von Dunin, Borkowsky und Arfvedson machten neue Analysen vom Sodalith des Vesuvs wünschenswerth. Der Verf. hat zwei Verietäten analysirt:

a) farblose Granatoëder von 2,136 spec. Gew. aus Augit-Glimmer-Gestein.

b) grüne Granatoëder mit Würfelflächen, aus einem Vesuvian und Nephelinhaltigen Kalkstein.

Die Zusammensetzung in 100 Theilen ist für:

	a.		b.	
$\dddot{Si}$	38,12		38,76	
$\dddot{Al}$	31,68		34,62	
$\dot{Na}$	24,37	= 18,49	23,43	= 21,18
Cl	6,69		2,55	
	Na	4,37		1,67

Daraus ergiebt sich die Formel $(\dot{Na}+\dddot{Al})\dddot{Si}_2$, zu welcher für a je $\frac{1}{3}$, für b je $\frac{1}{9}$ At. NaCl hinzuzurechnen ist, also:

$$a)\ NaCl + 3.(\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si})$$
$$b)\ NaCl + 9.(\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si})$$

Es hat also dieser weisse Sodalith vom Vesuv dieselbe Zusammensetzung wie der grüne aus Grönland, der blaue vom Ilmengebirge, und von Brevig und von Lichfield.

Ein verwitterter Sodalith in undurchsichtigen Granatoëdern aus Grönland enthielt:

$\dddot{Si}$	43,20
$\dddot{Al}$	32,54
$\dot{Na}$	11,42
$\dot{Ca}$	3,00
Cl	Spur
$\dot{H}$	9,84

5. *Hauyn.* Die schönen blauen Krystalle vom Mte. Somma sind noch nie analysirt worden. Sie haben spec. Gew. = 2,464. Zusammensetzung:

$\dddot{S}$	11,25	—
$\dddot{Si}$	34,04	34,08
$\dddot{Al}$	—	27,64
$\dot{Ca}$	10,89	10,30
$\dot{Na}$	11,47	12,11
$\dot{K}$	5,21	4,71

Formel: $\dot{R}\dddot{S} + 2(\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si})$ oder

$$\dot{R}\dddot{S} + (\dot{R}_2\dddot{Si} + \dddot{Al}_2\dddot{Si}_3)$$

Ebenso ist der Hauyn von Albano und vom Laacher See zusammengesetzt.

6. *Davyn.* Die Krystalle brausen mit verdünnten Säuren an allen Stellen, auch im Innern, lösen sich völlig auf und beim Kochen entsteht farblose Gallerte. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

$\ddot{C}$	5,63	6,01	6,04
$\ddot{Si}$	38,76	36,81	36,96
$\dddot{Al}$	28,10	28,66	28,31
$\dot{C}a$	9,32	10,33	9,39
$\dot{N}a$	15,12	15,85	
$\dot{K}$	1,10	1,21	
$\dot{H}$	1,96		

Zieht man die $\ddot{C}$ als $\dot{C}a\ddot{C}$ ab, so bleibt ein Silicat übrig, welches sehr nahe mit dem Nephelin übereinstimmt. Der Verf. ist daher der Ansicht, dass der Davyn wie der Cancrinit nichts anders als Nephelin seien, (wie diess schon Mitscherlich annahm), zu dem variable Mengen Wasser und kohlensaurer Kalk hinzugetreten.

LX.
Notizen.

1) Ueber Brom- und Jodsäure, sowie über Fluor.

Briefliche Mittheilung von Dr. Herm. Kämmerer an Erdmann.

d. d. Paris, den 21. April 1862*).

1) Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung der Bromsäure liefern diese Säure nicht *rein*, sondern immer

*) Herr Dr. Kämmerer ist seit längerer Zeit mit einer Arbeit über die Sauerstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods beschäftigt gewesen. Dabei hat aber seine Gesundheit durch die Einwirkung von

mit den Salzen verunreinigt, aus denen sie abgeschieden wurde, weil alle bromsauren Salze die Eigenschaft haben, sich nicht vollständig durch stärkere Säuren zersetzen zu lassen, was vielleicht in der Bildung von sauren oder Doppel-Salzen seinen Grund hat.

2) Man kann jedoch auf verschiedenen anderen als den bisher bekannten Wegen diese Säure in einem absolut reinen Zustande gewinnen, nämlich sowohl durch Zersetzung des $\dot{A}g\overset{\therefore\cdot}{Br}$ mittelst Br (wobei gleichzeitig noch der Sauerstoff des $\dot{A}g$ während der Zersetzung zur Bildung neuer $\overset{\therefore\cdot}{Br}$ Veranlassung giebt, $5\dot{A}g\overset{\therefore\cdot}{Br} + 6Br = 5AgBr + 6\overset{\therefore\cdot}{Br}$), als auch durch directe Einwirkung von Chlor auf wässriges Brom.

3) Die vorzüglichste Methode zur Darstellung bromsaurer Alkalien, welche bei der soeben zuerst genannten Darstellungsweise der $\overset{\therefore\cdot}{Br}$ vortheilhaft als Ausgangspunkt dient, besteht im Eintragen von Brom in mit Chlor bis eben zum Beginn des Aufbrausens gesättigte concentrirte Lösung kohlensaurer Alkalien; als Endproducte dieser Reaction erhält man merkwürdigerweise blos Chlorgas, das entweicht, und fast reines bromsaures Alkalisalz.

Die Entstehung desselben wird leicht durch die Annahme erklärt, dass beim ersten Zusammentreffen von Brom und unterchlorigsaurem Alkali Bromsäure und Chlorbrom entstehen, das Chlor des Chlorbroms aber mit dem noch vorhandenen kohlensauren Salze wieder unterchlorigsaures Salz und Brom bilde und sofort, bis alles unterchlorigsaures und kohlensaures Salz in bromsaures verwandelt ist. Dieser Process kann auch noch verwickelter durch die Annahme einer gleichzeitigen Bildung von unter*bromig*saurem Salze

---

Bromdämpfen sehr gelitten, und er ist in Folge einer chronischen Bromvergiftung so empfindlich für Brom geworden, dass er das Umgehen damit gänzlich vermeiden muss, und die Arbeit nicht sobald wird zum Abschlusse bringen können. Die folgende Mittheilung enthält die hauptsächlichsten bis jetzt von ihm erhaltenen Resultate. Ebenso hat sich der Verf. mit dem Fluor eine Zeit lang beschäftigt, ohne die Untersuchungen, über welche er mir einige Notizen mitgetheilt hat, beendigen zu können. Erdmann.

gedacht werden, so dass ein Theil des zur Entstehung der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}$ nöthigen Sauerstoffs vom Brom direct dem Wasser oder auch dem Alkali entnommen würde. Diese letztere Annahme ist sehr wahrscheinlich die richtigere, und stimmt noch besser zur Erklärung der Entstehung der Endproducte der Reaction als die erste.

4) Bestimmte ich die spec. Gew. der Lösungen der drei Säuren von 10 zu 10 p.C. Gehalt bis zu ihrem Sättigungsgrade und erhielt bei diesen Bestimmungen die folgenden Hydrate, welche mit den von Roscoe und Dittmar von der HCl und der NO_5 erhaltenen eine grosse Familienähnlichkeit sowohl der Zusammensetzung als den Eigenschaften nach besitzen:

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 10\dot{H} \quad \left\{\begin{matrix} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl} + 15\dot{H} \\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl} + 10\dot{H} \end{matrix}\right\} \quad \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br} + 15\dot{H}.$$

Das Hydrat der Jodsäure, welches ich am besten habe studiren können, erstarrt bei -17^0 zu schönen hexagonalen (?) Tafeln, deren Schmelzpunkt zwischen -15^0 und -12^0 liegt. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint es als ein dickes Oel, welches sich nicht durch Papier filtriren lässt, sondern dieses in eine Art vegetabilischen Pergaments zu verwandeln scheint.

Wahrscheinlich existirt bei sehr niedrigen Temperaturen auch ein Hydrat $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br} + 10\dot{H}$, ich habe dasselbe jedoch noch nicht mit voller Sicherheit ermitteln können.

Gerade diess und die specifischen Gewichte der Hydrate $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br} + 15\dot{H}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl} + 10\dot{H}$ sind die wenigen Angaben, welche mir noch zur Vervollständigung dieser Untersuchung fehlen.

Sehr merkwürdig scheint mir die Beobachtung, dass die drei Säuren keinen Einfluss auf den Siedepunkt des Wassers, in dem sie gelöst sind, ausüben. Von den Hydraten der Brom- und Chlorsäure sind die Siedepunkte überhaupt gar nicht zu bestimmen, weil sie sich theils schon bei gewöhnlicher, theils bei wenig erhöhter Temperatur in die bekannten Zersetzungsproducte dieser Säuren zu zersetzen beginnen.

Fast noch auffallender schienen mir die folgenden Be-

obachtungen. Ich dachte nämlich, ausgehend von der allgemein verbreiteten Annahme, dass Cl und Br das J aus allen seinen Verbindungen auszuscheiden vermögen, durch Einwirkung von Br auf das Anhydrid der Jodsäure das Anhydrid der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ erhalten zu können, fand aber durch einen in dieser Absicht angestellten Versuch, dass nicht nur die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{J}}$, weder als Anhydrid noch in verschiedenen Medien gelöst, vom Brom oder Chlor zersetzt wird, sondern auch alle jodsauren Salze durch Einwirkung von Cl und Br keinerlei Veränderungen erleiden, dass ebenso weder die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ noch ihre Salze durch Chlor zersetzt werden, wohl aber umgekehrt durch Einwirkung von Jod auf $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ immer und sehr leicht $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{J}}$ entsteht, während die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ durch Br nur sehr schwierig und nur spurenweise in $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ übergeführt werden kann. Die Verwandtschaftsverhältnisse der drei Halogene zum O sind demnach fast die umgekehrten wie die zum H und den Metallen, die Verwandtschaftsgrössen des Cl und Br zum O scheinen sich nahezu ganz gleich zu sein. Gerade dieser letzte Umstand macht die Gewinnung der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Br}}$ besonders schwierig, und abgesehen davon schien die gründliche Untersuchung dieser Verhältnisse auch theoretisch von nicht geringem Interesse.

5) Habe ich durch die Reaction von Aethylschwefelsäure auf die Kali- und Barytsalze der drei Säuren eigenthümliche organische Körper erhalten, welche ohne Zweifel die Aether dieser Säuren sind, von mir aber bis jetzt nicht weiter untersucht worden sind.

Als ich nach der scheinbaren Wiederherstellung meiner Gesundheit in Heidelberg die Unmöglichkeit eingesehen hatte, mich sofort wieder mit den giftigen Haloiden beschäftigen zu können, nahm ich eine Arbeit über das Fluor und seine Verbindungen wieder auf, welche ich bereits im Sommer vorigen Jahres in dem Laboratorio des Herrn Hofrath Bunsen begonnen hatte. Ich war damals nach vielen Versuchen zur Einsicht gelangt, dass ausser den alten Angaben Humphry Davy's über das Fluor und denen von Berzelius in seiner klassischen Arbeit über dessen Verbindungen die ganze übrige Fluorliteratur mit wenigen

unwichtigen Ausnahmen wenig Werth habe, und eine Untersuchung ganz von vorn mit dem Studium der wichtigsten Fluorverbindungen beginnen müsse. Ich stellte mir somit alle dar, von welchen ich Resultate erzielen zu können hoffen konnte, und blieb schliesslich bei dem FlAg stehen, welches ich nach langwierigen Trockenoperationen endlich frei von HO und HFl erhielt. In diesem Zustande bietet es einen trefflichen Ausgangspunkt zur Darstellung sämmtlicher Verbindungen des Fl mit den nichtmetallischen und organischen Radicalen dar, wenn man es nämlich mit den Cl-, Br- oder J-Verbindungen dieser zusammenbringt. Die Zersetzung des festen FlAg durch fast jede flüssige Verbindung des Cl, Br oder J ist eine der leichtest zu bewirkenden und am glattesten ausführbaren Reactionen. Ich hatte bei Ausführung derselben vielfach Gelegenheit mich davon zu überzeugen, dass diese H-Verbindungen als solche das Glas nicht angreifen, wohl aber sich in Berührung mit der immer feuchten Atmosphäre leicht zersetzen und die alsdann frei werdende FlH allerdings das Glas angreift.

Mehr Interesse jedoch als die Verbindungen bietet unstreitig ihr Radical, das Fluor selbst dar. Ich hatte mich durch viele Versuche, welche den älteren von Louyet etc. nachgebildet waren, überzeugt, dass die Gewinnung dieses Radicals nur in einem absolut luft- und desshalb wasserfreien Apparate möglich sein würde, und dass der Mangel eines solchen als Hauptursache zur Gewinnung des Fl angesehen werden müsse.

Da es durch Humphry Davy, wenn auch nicht ganz sicher erwiesen, so doch höchst wahrscheinlich gemacht worden war, dass das trockne Fluor das Glas nicht angreife, so versuchte ich es, diese Vorfrage endgültig zu entscheiden, und diess ist mir, wie ich glaube, vollkommen gelungen.

In ein auf das Sorgfältigste getrocknetes Glasrohr brachte ich absolut trocknes Jod und in einem mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Glascylinderchen Fluorsilber in einer vorher als überschüssig berechneten Menge. Nachdem durch Erhitzen des Jods die Röhre vollständig evacuirt worden war, wurde sie zugeschmolzen und durch Zer-

schellen des das FlAg einschliessenden Glascylinderchens dieses mit dem Jod in Contact gebracht und hierauf die Röhre in einem Luftbade einer Temperatur von 70—80° ausgesetzt.

Nach 24 Stunden war das Jod vollkommen verschwunden, die Röhre war *durchsichtig* geblieben und ihr gasförmiger Inhalt erschien *farblos*. Ich öffnete die Röhre unter trocknem Quecksilber (auch Humphry Davy konnte sein Fluor über Hg in einem trocknen Eudiometer auffangen) und fing das Gas in einem Eudiometer auf, in welches ich eine Kalikugel einführte. Diese bewirkte ein sehr rasches Aufsteigen des Hg und ein völliges Verschwinden des Gases. Ich nahm die Kugel heraus und unterwarf sie (natürlich in Platingefässen) einer Untersuchung auf $\ddot{Si}$ und J. Es war mir unmöglich, auch nur die *geringsten* Spuren beider Körper nachzuweisen, und es blieb nur noch zu erklären übrig, wohin der Sauerstoff gekommen war, der durch das Fluor aus dem Kalihydrate hatte ausgeschieden werden müssen.

Ich überzeugte mich indessen leicht durch die Reactionen mit Jodkalium und Stärkekleister, dass dieser Sauerstoff sich mit dem überschüssigen Kali und HO zu *Kaliumhyperoxyd* oder *Wasserstoffsuperoxyd* oder beiden vereinigt hatte (denn die Entstehung einer Fluorsäure ist kaum denkbar).

Die sorgfältigste Untersuchung der Röhre und der durch Zerschellen des Glascylinders entstandenen Glasstückchen zeigte, dass diese ihre glatte helle Oberfläche vollkommen bewahrt hatten.

Es war somit keinem Zweifel mehr unterworfen, dass das Gas, welches ich erhalten hatte, reines *Fluorgas* gewesen war, und bereits in der Bildung der Hyperoxyde ein Beispiel von seinen ungemein stark oxydirend wirkenden Eigenschaften, die sich im Voraus erwarten liessen, gegeben.

Statt des Jods gedenke ich später das flüssige und darum jedenfalls besser wirkende Brom zur Abscheidung des Fluors anzuwenden.

2) Vorkommen von Cäsium und Rubidium.

Redtenbacher (Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wissensch. zu Wien) hat das Rubidium im Hallerwasser in Oberösterreich aufgefunden. Sechs Eimer Wasser, das etwas über 1 p.C. feste Bestandtheile enthält, wurden eingedampft, die Erden ausgefällt, die alkalischen Basen in Chlormetalle verwandelt, der grösste Theil des Chlornatriums durch Krystallisation entfernt, die letzte Mutterlauge mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag mehrmals umkrystallisirt, um das Rubidiumsalz zu concentriren. Die letzte Krystallisation, obwohl noch kalihaltig, zeigte deutlich die Spectralerscheinung des Rubidiums. Auch Strontium und Lithium wurden im Hallerwasser durch die Spectralanalyse nachgewiesen.

In der Salzsoole von Ebensee fand Redtenbacher nicht blos Rubidium, sondern auch Cäsium.

Im Wasser von Gastein konnte ausser den bekannten Bestandtheilen durch die Spectralanalyse nur ein schwacher Gehalt an Strontian und ein auffallend starker an Lithion nachgewiesen werden.

Schrötter (Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien) hat nicht unbedeutende Mengen von Rubidium und Cäsium in der Salzsoole von Aussee aufgefunden. Zwei Liter der Mutterlauge wurden mit kohlensaurem Natron gefällt, die schwefelsauren Salze mittelst Chlorbaryum in Chloride verwandelt, dann nach vorsichtigem Ausfällen des Baryts das Natriumchlorid durch Abdampfen möglichst entfernt. Zur Abscheidung des Rubidiums oder Cäsiums vom Kalium wurde Platinchlorid angewendet mit folgender Modification des Bunsen'schen Verfahrens. Die Flüssigkeit, welche die Chloride von Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium und Cäsium nebst geringen Mengen von Bromverbindungen und borsauren Salzen enthält, wird so weit mit Wasser verdünnt, dass Platinchlorid keinen Niederschlag mehr hervorbringt, nun wird Platinchlorid zugesetzt, aber in bedeutend geringerer Menge als nothwendig wäre, um alles Kalium daraus abzuscheiden; dann wird die Flüssigkeit so weit abgedampft, bis sich an der Oberfläche eben

kleine Krystalle zu bilden beginnen, und dann erkalten gelassen. Es scheiden sich nun die Doppelchloride in Form eines Krystallpulvers ab, welches auf einem Filter gesammelt und so lange mit heissem Wasser gewaschen wird, bis diess nur schwach gefärbt abfliesst. Das Zurückbleibende besteht aus etwas Kalium-Platinchlorid und aus den viel schwerer löslichen analogen Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums, wenn diese in der Lösung enthalten waren. Diese Chloride werden nun getrocknet und durch Wasserstoffgas reducirt, wozu eine Temperatur von weniger als 150° C. hinreicht.

Die so in Freiheit gesetzten Chloride der Alkalimetalle werden von Platin, das als Platinmohr zurückbleibt, wenn die Reduction bei einer möglichst niedrigen Temperatur vor sich ging, durch Auswaschen mit heissem Wasser getrennt, die Flüssigkeit abgedampft und mittest des Spectralapparats untersucht. Da das Chlornatrium und das in der Soole von Aussee ebenfalls enthaltene Lithium, sowie sämmtliche Erden bereits entfernt sind, so hat man nur noch das Spectrum des Kaliums neben dem des Rubidiums und des Cäsiums, deren Gegenwart sich daher mit voller Sicherheit erkennen lässt. Die Natriumreaction ist wohl auch immer noch sichtbar, stört aber die Beobachtung nicht.

Nachdem die erste Abscheidung der Chloride stattgefunden hat, kann man die Flüssigkeit abermals verdünnen und unter Zusatz einer unzureichenden Menge von Platinchlorid auf die gleiche Art behandeln.

Die beim Eindampfen und Erkalten sich nun abscheidenden Doppelchloride enthalten noch Rubidium und Cäsium. Bei einer gleichen dritten Behandlung enthalten diese Doppelchloride entweder gar keine oder nur ganz unbedeutende Spuren davon. Die Flüssigkeit enthält aber noch viel Kaliumchlorid, das wegen der unzureichenden Menge des zugesetzten Platinchlorids nicht gefällt wurde.

Die fractionirte Präcipitation hat den Vortheil, dass man schon von vornherein die grösste Menge des Kaliums beseitigt und die Rubidium- und Cäsiumverbindung mit wenig Kalium-Platinchlorid gemengt erhält, ferner, dass man selbst *bei Gegenwart von viel Kaliumchlorid nur wenig*

Platinchlorid verbraucht, da man nicht alles Kali zu fällen nöthig hat. Diese Methode dürfte sich daher zur Darstellung grösserer Mengen von Rubidium und Cäsium und mit einigen Modificationen auch für eine angenäherte quantitative Bestimmung derselben eignen.

Schrötter hat ferner den Lithionglimmer von Zinnwald auf Rubidium und Cäsium untersucht. Es wurden 1,5 Kilogrm. des Minerals mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und dann in Salzsäure gelöst. Nachdem die Kieselsäure und alles durch kohlensaures Natron Fällbare abgeschieden, das Eisenchlorür und die schwefelsauren Salze in Chloride verwandelt waren, endlich auch das Chlornatrium durch Eindampfen entfernt war, wurde die fractionirte Fällung mit Platinchlorid in der oben angegebenen Weise vorgenommen.

In den beiden ersten Präcipitaten waren Rubidium und auch Cäsium in verhältnissmässig beträchtlicher Menge enthalten, während sich schon im dritten Niederschlage nur Spuren von Rubidium nachweisen liessen, obwohl noch bedeutende Mengen von Kalium in der Flüssigkeit vorhanden waren.

Die in diesem Glimmer enthaltene Menge beider neuen Metalle scheint grösser zu sein als im Lepidolith von Rozena in Mähren (0,2 p.C. nach Bunsen), jedenfalls gilt diess vom Cäsium.

Der Glimmer von Zinnwald dürfte somit das geeignetste Mineral zur Gewinnung der neuen Metalle sein, wobei auch in Betracht kommt, dass er viel leichter zu bearbeiten ist, als der Lepidolith von Rozena.

---

3) Vorkommen von Rubidium.

Grandeau (*Compt. rend. t. LIV, p.* 450) hat die Rückstände von der Salpeter-Raffinerie zu Paris und die Mutterlauge, welche sie liefern, auf Rubidium, nach Bunsen's Verfahren, untersucht. Die Rückstände von 1861 gaben annähernd in 1 Kilogrm. geschmolzenem Rückstand (= 1 Kil., 240 *rohem*) 2,64 Grm. Chlorrubidium.

Die Rückstände von 1862 gaben in der gleichen Menge (= 1 Kil., 280 roh) 3,74 Grm. Chlorrubidium.

Die Mutterlauge zeigte sich noch reicher. 1 Kilogrm. geschmolzener Rückstand gab 6,35, die abtropfende Lauge (*eau de suintement*) gab auf 1 Kilogrm. geschmolzenen Rückstand 6,85 Grm. Chlorrubidium.

Die Laugen, welche aus den angehäuften Rückständen bei feuchtem Wetter abfliessen, sind sehr reich an Rubidium, desshalb enthalten die Rückstände von 1861 weniger davon als die von 1862.

Cäsium konnte nicht aufgefunden werden.

Aller in der Pariser Raffinerie verarbeitete Salpeter wird durch Zersetzung von natürlichem Natronsalpeter mit Chlorkalium erhalten. Der Natronsalpeter ist frei von Rubidium und Cäsium, es war also die Quelle des Rubidiums in den Mutterlaugen zu suchen, aus welchen das Chlorkalium gewonnen wird. In der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsümpfe fand sich kein Cäsium und Rubidium. Der Verf. untersuchte daher die Salzrückstande der Rüben und die Mutterlaugen von der Behandlung der Destillationsrückstände, um die Alkalien daraus zu gewinnen. Die Rübenpotasche gab im Kilogrm. 1,87 Grm. Chlorrubidium, von der letzten Mutterlauge gab 1 Kilogrm. 4,70 Grm. Chlorrubidium. Hiernach scheint das Rubidium der Salpetermutterlauge von dem aus Rübenrückständen erhaltenen Chlorkalium herzurühren. Wenn diess der Fall ist, muss die Rübe das Vermögen besitzen, das Rubidium, was sich direct im Boden nicht nachweisen lässt, in sich anzusammeln.

4) Stickstoffgehalt im Meteoreisen.

Der fast durchgängige Stickstoffgehalt des Eisens veranlasste Boussingault (*Compt. rend. t. LIII, p.* 77), auch ein Meteoreisen mit Rücksicht darauf zu untersuchen. Er wählte dazu 3 Grm. eines Abschnittes vom Meteoreisen von *Lenarto* in Ungarn, welches nach den Analysen von Wehrle und Clark Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zinn, Schwefel und einen unlöslichen Rückstand enthält.

Die Methode der Analyse war: Lösung in Salzsäure, Destillation der Lösung mit gelöschtem Kalk und Rücktitrirung des in titrirter Schwefelsäure aufgefangenen Destillats mit Kalkwasser. Die Bürette war in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilt und erlaubte noch $\frac{1}{20}$ C.C. abzulesen.

Das Resultat ergab 0,00011 Stickstoff in 1 Th. Eisen. Trotz der sehr geringen Menge glaubt der Verf. keinen Zweifel in das Ergebniss der Analyse setzen zu dürfen, da blinde Gegenproben mit derselben Menge angewandter Reagentien durchaus negativ ausfielen und die Verdünnung der titrirten Schwefelsäure ziemlich stark war.

---

5) Ein Farbstoff aus Nitronaphthalin.

Wird behufs der Darstellung von Naphthylamin das mit Eisenfeile, Essigsäure und Nitronaphthalin beschickte Destillationsgefäss mit einem Kühler verbunden und nach der ersten Einwirkung erhitzt, so geht nach Carey Lea (Sill. Am. Journ. (2.) XXXII. No. 95. p. 211) ein Destillat über, welches den widrigen Geruch des Naphthylamins und eine blassröthliche Farbe besitzt. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird es violett und beim Erhitzen blaupurpurn, und nach einiger Zeit sondert sich ein krystallinischer schwarzer Niederschlag aus, während die Flüssigkeit schmutzig braun wird.

Der Niederschlag, welcher stets nur in äusserst geringer Menge entsteht, ist ein schöner Farbstoff. Die schwarzen Nadeln haben trocken einen goldig grünen Schimmer, lösen sich in Weingeist mit blutrother Farbe und scheiden sich als rothes Pulver aus, welches zerrieben metallisch grünen Glanz bekommt. Die alkoholische Lösung wird je nach den Mengen zugesetzter Schwefel- oder Salpetersäure carmoisinroth, purpurfarbig und blaupurpurn von höchster Intensität. Mit Schwefelsäure verändert sich die Farbe im Kochen nicht, mit Salpetersäure wird sie blassrothgelb.

Der Verf. nennt diesen anderweitig noch unbekannten Stoff *Jonnaphtin* (von ἴον Veilchen). Es ist wenig Aus-

sicht, ihn in verwerthbarer Menge zu erhalten, da die Ausbeute aus 50 Grm. Nitronaphthalin nur 1 Gran betrug.

---

6) Eine Säure aus dem Nitrobenzid.

Auf ähnliche Weise wie Cloëz und Guignet (s. d. Journ. LXXXIII, 370) hat auch A. Church (Phil. Mag. (4.) XXI. No. 139. p. 176) durch Oxydation des Nitrobenzids eine Säure gewonnen. Er wendete zur Oxydation zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure (nicht Salpetersäure an) und erhielt die Säure nach langem Kochen als blättrige Masse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt in perlglänzenden, anfangs strohgelben, dann farblosen Blättern sich darstellte. Sie sind schmelzbar ohne Zersetzung, ziemlich in kochendem Wasser löslich, und liefern krystallisirbare Salze. Der Verf. nennt die Säure *Nitrophenoinsäure*, ertheilt ihr die Formel $C_{12}H_3(NO_4)O_4$, und betrachtet sie als wirkliches Homolog der Nitrobenzoësäure.

Um die Phenoinsäure, als deren nitrirtes Product die eben erwähnte Säure anzusehen ist, darzustellen, hat der Verf. Benzin vergeblich zu oxydiren versucht, aber bei der vorsichtigen Behandlung der Benzinschwefelsäure mit zweifach-chromsaurem Kali in 70° C. erhielt er ein saures Destillat, welches die Säure $C_{12}H_4O_4$ in öligen Kugeln und glänzenden Krystallen enthielt.

Toluol- und Cumol-Schwefelsäure, ebenso behandelt, lieferten reichlich Benzoësäure und Cymol-Schwefelsäure, ein weisses Pulver, anscheinend Insolinsäure. Nitrotoluol gab Nitrobenzoësäure, und zwar so leicht, dass wenn man etwas verdünnte Schwefelsäure anwendet, das etwa beigemengte Nitrobenzol nicht angegriffen wird und abgehoben werden kann. Aehnlich verhalten sich die Kohlenwasserstoffe allein gegen Schwefelsäure. Behandelt man leichtes Steinkohlenöl (mit etwa 50 p.C. Benzin) mit Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{6}$ Vol. Wasser verdünnt ist, so lösen sich in der Wärme alle Kohlenwasserstoffe ausser Benzol auf, und am besten gelingt

die Operation, wenn man die Schwefelsäure, in Bimsteinstücken absorbirt, in das Steinkohlenöl einträgt.

7) Ueber die Krystallform des Brucits.

Die bei Texas in Pennsylvanien gefundenen Krystalle des Magnesiahydrats (Brucits) sind früher von Dana als rhmboëdrische erklärt worden, und G. J. Brush beharrt dabei in Folge der Anschauung einer sehr grossen Menge dieser Krystalle (Sill. Amer. Journ. (2.) XXXII. No. 94. p. 94). In der Regel sind es dünne hexagonale Blätter mit rhomboëdrischen Flächen, welche die Prismen zuschärfen; zuweilen treten aber längere Prismen mit Rhomboëderflächen auf.

Diese Krystalle, welche R. Hermann (s. dies. Journ. LXXXII, 368) unter einem neuen Namen „Texalith" beschrieben hat, werden von ihm als monoklinisch betrachtet, obwohl ihr optisches Verhalten mit der hexagonalen Form übereinstimmt. Der Verf. glaubt daher, dass Hermann seine Messungen an einem verzerrten Exemplare, deren sehr viele vorkommen, angestellt habe und dadurch irrthümlich zu der Ansicht von dem Dimorphismus des Brucits verleitet worden sei.

6) Porcellanröhren.

H. Sainte-Claire Deville bemerkt, dass die Porcellanröhren bei sehr hoher Temperatur porös werden, und dass man sich dagegen schützen kann, indem man sie *äusserlich* mit einer Feldspathglasur versehen lässt (wie auch bereits geschieht. D. Red.). Porcellanballons, die so geschützt waren, konnten bei Bestimmung der Dichte des Tellurdampfes auf 1440° erhitzt werden. Das Tellur bildet wie Schwefel und Selen ein Volum Dampf.

(*Compt. rend. t. LIV*, *p.* 682.)

LXI.

Ueber die Gährung und die sogenannte *generatio aequivoca.*

Es sind vom Jahr 1859 bis 1861 eine Reihe Mittheilungen über diesen Gegenstand von Pasteur und theilweis auch von Berthelot in den *Comptes rendus* veröffentlicht worden, welche wir vorläufig jetzt übersichtlich zusammenstellen wollen, obgleich sie noch nicht das Endresultat der Untersuchungen umfassen. Es ist zugleich die Veröffentlichung einer grossen Abhandlung Pasteur's in den *Annales des sciences naturelles* im Druck, gegenwärtig vielleicht schon vollendet, in welcher in neun Capiteln die Ergebnisse seiner letztjährigen Untersuchungen niedergelegt sind. Auf diese wollen wir aufmerksam zu machen nicht verfehlen. Die durch experimentelle Untersuchungen gewonnene Ansicht über die Natur der Gährung und der Hefe führten Pasteur zu weiteren Versuchen über das Leben gewisser niederer Pflanzen und Thiere und schliesslich auch auf das Thema über die spontane Erzeugung organisirter Wesen. Wir werden daher im nachstehenden Bericht nicht die zeitliche Reihenfolge seiner Mittheilungen genau innehalten, sondern, das nach dem Inhalt nächst Verwandte zusammenstellend, die Darlegung der gewonnenen Thatsachen an den geeigneten Stellen vornehmen.

Der Gährungsprocess ist vom chemischen Standpunkte aus nach Pasteur nicht mehr das, wofür er seit den ältern genauen fast durchgängig angenommenen Ansichten Gay-Lussac's und Thénard's bis auf diesen Tag gehalten worden ist; er ist nicht blos eine Zerfällung des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure mit etwaigen unwesentlichen geringen Nebenproducten, sondern von dem letzteren sind es zwei, die constant auftreten und darum für jenen Process etwas Wesentliches sind. (*Compt. rend. XLVIII*, 1149.) Die Producte jener alkoholischen Gährung sind nämlich Weingeist, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure und zwar

ungefähr in folgendem Verhältniss: von 100 Th. Zucker zerlegen sich 94—95 Th. nach dem bisher angenommenen Schema in Weingeist und Kohlensäure; die übrigen 4—5 Th. Zucker zerfallen in 3,2—3,6 Glycerin, 0,6—0,7 Bernsteinsäure, 0,6—0,7 Kohlensäure und 1,2—1,5 Cellulose, Fett und andere noch unbestimmte Producte. Daraus folgt, dass die *entwickelte Kohlensäure weder in stöchiometrischem Verhältniss zu der Gesammtmenge des Weingeists, noch zu der des Zuckers stehen könne*, wenn man für des letzteren Zersetzung die Gleichung $C_{12}H_{12}O_{12} = 2 . C_4H_6O_2 + 4\ddot{C}$ festhält. Das constante Auftreten des Glycerins und der Bernsteinsäure, welches der Verf. besonders in der Untersuchung mehrerer Weinsorten nachgewiesen, die im Liter 6—8 Gr. Glycerin und 1—1,5 Gr. Bernsteinsäure (d. h. etwa die Hälfte bis ein Drittel der festen Bestandtheile) enthielten, macht den Process der Gährung zu einem viel complicirteren, als bisher angenommen. Denn da diese beiden Substanzen nicht Producte eines neben der alkoholischen Gährung parallel laufenden Gährungsprocesses sind, so können wir augenblicklich die Bedingungen für ihre Bildung nicht durchschauen; wir wissen nicht, in welcher Beziehung sie zu den andern Nebenproducten stehen, welche die Hefe assimilirt.

Die oben angegebene durchschnittliche Menge des Zuckers, welche, nicht in bestimmbaren Producten controlirbar, bei der Gährung verschwindet, dient zur Vermehrung der plastischen Bestandtheile der Hefe. Sie liefert also Kohlenstoff und Wasserstoff, um welchen die neu gebildeten Hefenkügelchen an Cellulose und auch an Fett zugenommen haben — vorausgesetzt, dass die Gährung unter sonst normalen Bedingungen vor sich gegangen sei. Dass von dem Zucker in der That ein Antheil zur Vermehrung der Hefe verbraucht werde, glaubt der Verf. schon durch seine früheren Versuche über die Bildung der Hefe aus Ammoniaksalzen, Phosphaten und Zuckerwasser unwidersprechlich dargethan. Er hat aber auch durch neue Versuche festgestellt dass reines Zuckerwasser und etwas mit Alkohol und Aether extrahirte Eiweisssubstanz durch eine unwägbare Spur Hefe eine neue Menge Hefe bildete, die 1 p.C. Fett enthielt. (*Compt. rend. XLVIII*, 735.) Die Entstehung des Gährungs-

pilzes auf die angegebene Art ist ein bemerkenswerther Fingerzeig für die Forscher, welche die Entstehung der jungen Pflanzenzellen studiren.

Wenn aber eine weingeistige Gährung nicht unter normalen Bedingungen vor sich geht, d. h. wenn die relativen Mengen des gelösten Zuckers und der Hefe nicht in gewissen passenden Verhältnissen zu einander stehen, dann tritt eine auffällige Anomalie in den Producten der Gährung ein. (*Compt. rend. XLVIII*, 640.) Nimmt man z. B. das 20fache vom Gewicht des Zuckers an Hefe, so tritt eine sehr stürmische Gährung ein und lange noch, wenn der Zucker bis auf die letzte Spur zersetzt ist, fährt die Kohlensäureentwickelung fort und auch die Gesammtmenge des Alkohols vermehrt sich weit über das stöchiometrische Verhältniss zum angewandten Zucker. Hier findet also die Zersetzung eines Zuckers oder einer analogen Materie statt, der anderswoher stammt. Nirgends findet sich dergleichen als in den Hefenzellen selbst und die Ausdeutung jener Erscheinung kann wohl nur folgende sein: Die ausgewachsene Hefe, welche als Gährungsmittel dient, beginnt in der Zuckerwasserlösung junge Knospen zu treiben, die sich wieder zu ausgewachsenen Individuen zu entwickeln streben. Ist Zucker hinreichend vorhanden, so geschieht diess auf Kosten desselben, mangelt er dagegen, dann lebt die Knospe auf Kosten der Mutterzelle und diese enthält ja bekanntlich so viel zersetzbare Cellulose, dass man aus ihr durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 20 p.C. Zucker erzeugen kann. Die wichtige Schlussfolgerung, die der Verfasser daraus zieht, ist die innige Verknüpfung der Zuckerzersetzung mit dem Leben der Hefekügelchen, deren physiologische Function es ist, Zucker in Weingeist, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure zu zerlegen, sofern sie die Phasen ihrer Entwickelung durchmachen und sich vermehren wollen. Der Gährungsprozess ist nach ihm *durchaus an die Entwicklung einer Pflanze oder eines Thieres* — wie wir nachher sehen werden — *geknüpft*, er ist kein blos chemischer Act, wie diess dagegen Berthelot behauptet (*Compt. rend. L*, 980.), gestüzt auf folgende Versuche. Es ist bekannt, dass in Gährung begriffener Rohrzucker sehr schnell nach Beginn der

Hefewirkung in einen linksdrehenden Zucker sich umwandelt, der bekanntlich auch durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker entsteht. Pasteur hatte beiläufig geäussert, dass die bei der Gährung entstehende Bernsteinsäure jene Umwandlung hervorrufen möge. Dagegen zeigt Berthelot dass dieselbe auch in alkalischer Lösung eintrete, und zwar hervorgerufen durch einen eigenthümlichen in der Hefe vorhandenen Stoff, vergleichbar der Diastase, ausfällbar aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als gelbliche hornartige Masse, durch Wärme und Salpetersäure gerinnbar und in hohem Grade durch jene Eigenschaft gegen den Zucker ausgezeichnet. Diese Substanz soll es sein, die nach Berthelot den Zucker in Gährung versetzt und sich in unbegrenzter Menge stets bei neuer Behandlung der Hefe mit Wasser zu bilden scheint, ihre Wirkung sei zu vergleichen mit der der Diastase und des Emulsins. Indessen ist diese Ansicht auf Grund der eigenen Angaben des Verf. nicht haltbar, denn er bemerkt ausdrücklich, dass jene Substanz den Rohrzucker umkehre, ohne ihn in alkoholische Gährung zu versetzen und ohne organisirte Wesen zu entwickeln.

Es giebt nun, wie Pasteur schon früher mitgetheilt hat, verschiedene organisirte Wesen, welche Gährung einzuleiten vermögen und je nach der ungleichen Art der Gährungserreger ist auch die Natur der Gährung verschieden. Diess hat sich insonderheit bei der genaueren Erforschung der sogen. schleimigen, der Buttersäure- und Milchsäure-Gährung herausgestellt. Der Pilz, welcher die Milchsäuregährung hervorruft, ist schon beschrieben (s. dies. Journ. LXXIII, 447.); die schleimige Gährung wird eingeleitet durch zwei Pilze, welche ihrerseits keine Milchsäuregährung hervorbringen und diese drei haben wiederum keine Beziehung zur Buttersäuregährung, obwohl in den Fällen, wo Milchsäuregährung stattfindet, die gleichzeitige Bildung von Gummi (Schleimstoff) und Buttersäure beobachtet wird. Das Auftreten so mancherlei Producte bei der sauren Gährung lässt diesen chemischen Process noch weniger leicht durchschauen, als den der alkoholischen Gährung und wir erfahren daher vom Verf. nichts anderes darüber, als was die bedingende Ursache derselben ist. (*Compt. rend. LII*, 344.)

In dieser unterscheiden sich nun die verschiedenen Gährungen durch die verschiedene Natur der organisirten Wesen, durch welche *jede Gährung* — soweit der Verf. bis jetzt weiss — eingeleitet wird. Es führte ihn dieses zum Studium über die Entwickelung einiger dieser niedern Wesen. Mit Uebergehung dessen, was er bisher über die Hefe und den Milchsäurepilz mitgetheilt hat, berichten wir blos die neuen Versuche und darausgezogenen Schlüsse.

Die *Buttersäuregährung* erregt keine Pflanze, sondern ein Infusorium (*Compt. rend. LII*, 344.), welches die Gestalt kleiner, meist gerader, bisweilen an beiden Enden gekrümmter Stäbchen hat. Diese sind meist isolirte, aber auch zu drei bis vier in Ketten vereinte Individuen, etwa 0,002 Millimeter breit und 0,002 — 0,02 Millim. lang. Sie bewegen zitternd den vordern und hintern Körper und vermehren sich durch Selbsttheilung (Wandabschnürungen), am gedeihlichsten in Zuckerwasser, welches Ammoniak und Phosphate enthält. Das bemerkenswertheste ist, dass diese Thiere *ohne allen Zutritt von Sauerstoff* leben, ja dass sogar der Sauerstoff sie tödtet, während ein starker Strom Kohlensäure ihrer Entwickelung keinen Eintrag thut. (Vgl. d. J. LXXXIII, 374.)

Der Pilz, welcher die *Bierhefe* ausmacht, kann unter *beiden Bedingungen* leben und sich entwickeln, *mit und ohne Sauerstoff* (*Compt. rend. LII*, 1260.); aber der Mangel an Sauerstoff ist nur ein scheinbarer, bezieht sich nur auf den Ausschluss des atmosphärischen Sauerstoffs, denn die Hefe assimilirt den gebundenen Sauerstoff des Zuckers. (Ob das Buttersäureferment dieses nicht auch thue, leugnet der Verf. nicht, bejaht es aber auch nicht; es scheint aus seinen Versuchen noch nicht deutlich abzunehmen. D. Red.) Wenn die Hefe unter Zutritt atmosphärischen Sauerstoffs lebt, so entwickelt sie sich ungemein lebhaft, ist aber dabei als Ferment fast gar nicht thätig. Erst wenn sie in der Zuckerlösung untertaucht, beginnt ihre Wirkung als Ferment, weil sie nun den Sauerstoff aus dem Zucker sich assimilirt.

Was der Verf. schon früher (s. d. J. LXXXIV, 120) über die Bedingungen für die Entwickelung der Bierhefe und des Milchsäurepilzes beobachtete, das gilt auch für die Muce-

dineen, beispielsweise für Penicillium. Dreierlei Stoffe sind unerlässlich in der ernährenden Flüssigkeit: Zucker, Ammoniaksalze oder Albuminate und Phosphate. Die Unterdrückung eines dieser drei bringt die Vegetation zum Stillstand (*Compt. rend. LI*, 709.). Und eben so unerlässlich ist der Sauerstoff, denn die Mucedineen zerlegen niemals die Kohlensäure, entwickeln vielmehr fortdauernd dieselbe, auch nehmen sie keinen Stickstoff aus der Luft auf, daher die Unentbehrlichkeit stickstoffhaltiger Substanzen in der Ernährungsflüssigkeit.

Die Frage über die Entstehung der organisirten Wesen welche die Gährung bewirken, scheint dem Verfasser gar nicht zweifelhaft zu beantworten. Er ist nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse und seinen wiederholten Versuchen über diesen Gegenstand ein ganz entschiedener Gegner der Annahme einer *generatio spontanea.* Nur vorhandene Keime sind es, welche neues Leben hervorrufen (*Compt. rend. LI*, 348.) und wenn der Anschein für eine selbstständige Erzeugung zu sprechen schien, so war es nur unrichtiges Experiment. Der Verf. hat die auch schon von deutschen Gelehrten gründlich angestellten Versuche gegen die *generatio aequivoca* mit besonderer Umsicht und Sorgfalt wiederholt und diese bestätigen das Ausgesprochene. Auch der berühmte Versuch, des über Quecksilber in ausgeglühter Luft die Gährung erleidenden Weinbeersaftes hat die Fehlerquellen nicht ausgeschlossen, denn es gelingt, in Flüssigkeiten, in denen alle Umstände für die Entstehung von organischen Keimen ausgeschlossen, aber günstige für die Ernährung hineingebrachter Keime vorhanden sind, sofort die Vegetation einer neuen Schöpfung einzuleiten, wenn nur ein erbsengrosser Tropfen Quecksilber, wie es im Laboratorium zu stehen pflegt, eingeführt wird. Dieser bringt die Keime mit, wie sie sonst die Luft mitzubringen pflegt.

Aber nicht überall und immer sind die Ursachen für die Entstehung niederer Pflanzen oder Thiere in der Luft vorhanden und natürlich sind es auch nicht immer die Keime derselben, sondern sehr mannigfaltige Arten von organisirten Wesen, mit welchen die Luft beladen ist. Ueber die Natur einiger in der Luft suspendirter Materien hat der

Verf. mikroskopischen Aufschluss gesucht, indem er viel Luft durch ein Rohr mit Schiessbaumwolle saugte und schliesslich die letztere in Aether-Weingeist auflöste, wobei die aufgenommenen Substanzen zurückblieben (*Compt. rend. L*, 303.). Das Mikroskop wies in ihnen Stärkekörner und andere wenig bestimmbare Kügelchen nach, die Sporen zu sein schienen. Es wurden dieselben mit der Vorsicht, alle Umstände für die mögliche Anwesenheit anderer Keime auszuschliessen, in eine ernährende Flüssigkeit (Zuckerwasser und Eiweissstoffe nebst Salzen, aus der Hefe herrührend) eingebracht und nach 24 Stunden entstanden Vegetationen von Pflanzen und Thieren; unter ersteren finden sich bald Penicillium, Ascophora und Aspergillus, bald andere Mucedineen, unter letztern war es das Infusorium *Bacterium termo.* Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn statt Schiessbaumwolle Asbestfäden als Luftfilter dienen und der Gegenversuch mit geglühtem Asbest in einer ernährenden Flüssigkeit zeigt — unter obigen Vorsichtsmassregeln — die Abwesenheit jeder Vegetation.

Aehnliche Versuche hat der Verf. mit Luft von verschiedenen Localitäten wiederholt und das voraussichtiche Ergebniss gewonnen, dass in den meisten Proben Keime vorhanden waren, in einigen dagegen nicht und daraus ergiebt sich die Unrichtigkeit von Gay-Lussac's Annahme, dass eine fortlaufende Kette (*continuité*) der Ursache von spontaner Generation vorhanden sei. (*Compt. rend. LI*, 676). Von 20 Proben Luft, auf dem Lande in der Ebene geschöpft, enthielten 8 keimfähige Substanzen, von 20 Proben auf dem Juragebirge in 2600 Fuss Höhe genommen, enthielten 5 solche Keime, von 20 Proben auf dem Montanvert in 6000 Fuss Höhe geschöpft, enthielt nur eine einzige organische Wesen. Von der Luft in den Kellern des Pariser Observatoriums konnte man mit gewissen Vorsichtsmassregeln (gegen das Aufrütteln vom Boden) Proben schöpfen, die gar keine Keime enthielten.

Auch die Versuche über die Bewahrung der Keimfähigkeit, deren theilweise schon in frühern Zeiten von Spallanzani u. A. angestellt waren, hat der Verf. wieder aufgenommen. (*Compt. rend. L*, 849. *LII*, 16.) Wenn Urin

aufgekocht und unter Ausschluss jeglichen andern Keimes mit dem oben erwähnten gesammelten Luftstaub versetzt wird, so entwickeln sich bei 25—30° im zugeschmolzenen Gefäss Bacteriums, Monaden, Vibrionen und er fault wie sonst an der Luft, während derselbe Urin unter gleichen Umständen ohne Luftstaub völlig unverändert bleibt. Mehrere Proben frischer Milch, auf gleiche Weise wie der Urin behandelt, verhalten sich ganz anders. In allen Gefässen ist nach 3—10 Tagen die Milch geronnen und *trotz dessen noch alkalisch wie zuvor*, sie wimmelt von Infusorien und enthält meist auch Vibrionen. Kocht man aber Milch lange Zeit oder erhitzt sie bis 110—112°, dann entwickeln sich in ihr keine Thiere, auch keine Pflanzen und dasselbe geschieht, wenn man geglühte Luft in das Gefäss eintreten lässt, statt dasselbe zuzuschmelzen. Immer wird in diesem Falle ein Antheil Sauerstoff der Luft verzehrt, aber er überträgt sich an das Fett, welches zu Klümpchen und talgig wird, nicht an Albuminstoffe, zur Erzeugung von Gährungspilzen, wie man früher annahm. Im sauren Urin und ebenso in der sauren Bierhefeflüssigkeit werden also die vorhandenen Keime der Thiere durch kurzes Erhitzen bei 100° getödtet, in der alkalischen Milch erhalten sie sich lebensfähig bei etwas höheren Temperaturen.

Die Sporen der Mucedineen behalten ihre Keimfähigkeit noch in höherer Wärme. Erhitzt man sie trocken eine Stunde lang auf 120°, so keimen sie noch; eine Temperatur von 130° können sie aber nicht eine halbe Stunde lang ertragen, ohne getödtet zu sein. Dagegen werden dieselben Sporen in Wasser, welches nur einige Minuten auf 100° erhitzt ist, ihrer Keimfähigkeit beraubt.

Die weiteren Versuche des Verf. werden wir später ebenfalls in einer Uebersicht zusammenstellen, sobald hinreichendes Material vorliegt.

LXII.

Ueber die Düngersäure und deren Umwandlungen.

In einer Mittheilung aus dem Jahre 1857 hatte P. Thenard aus der Flüssigkeit des Düngers eine braungefärbte Substanz abgeschieden, welche die Merkmale einer Säure an sich trägt und von ihm *Düngersäure* (*acide fumique*) genannt worden ist. Er hat derselben auch eine Formel $C_{30}H_{15}NO_{11}$ zugetheilt, scheint aber dieser nur einen untergeordneten Werth beizulegen. Dagegen ist seiner Ansicht nach diese Säure eines der wichtigsten Mittel für die Fruchtbarkeit des Erdbodens, insofern sie durch ihre Oxydation lösliche stickstoffhaltige Substanzen, die assimilirbare Nahrung der Pflanzen liefere. Es war nur darzuthun, in welcher Weise die Düngersäure im Boden chemische Veränderungen erleide und zur Ermittelung ihres Verhaltens hat der Verf. mehrere Versuche angestellt (*Compt. rend. XLVIII*, 722). Aus diesen ergab sich, dass alkalisches düngersaures Kali Sauerstoff direct aufnehme, dass dasselbe geschieht unter Einfluss von Eisenoxyd und Sonnenlicht, dass die Düngersäure durch übermangansaures Kali in Salpetersäure verwandelt wird und dass feuchter unlöslicher düngersaurer Kalk, im Gemenge mit kohlensaurem Kalk, durch Ozon in ein leichtlösliches gelbes Kalksalz umgeändert wird, dessen Säure reicher an Stickstoff und Sauerstoff und ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff geworden ist. Ein fast ganz gleiches Kalksalz zog der Verf. durch längeres Kochen aus einer niemals gedüngten Weinbergserde mit Wasser aus.

Bei weiteren Versuchen über die muthmassliche Entstehung der Düngersäure (*Compt. rend. LII*, 444.) und ihre Umwandlung (*ibid. p.* 792) gelangte der Verf. zu der Ansicht, dass dieselbe höchst wahrscheinlich aus der Cellulose und ähnlichen Körpern unter Einwirkung des Ammoniaks oder gewisser Ammoniaksalze sich bilde, dass also gleichzeitig sich zersetzende thierische Substanzen, als Ammoniaklieferer

anwesend sein müssten, Bedingungen die ja gewöhnlich bei der Bildung des Düngers zutreffen. Dabei spielt aber der angemessene Luftzutritt eine gewichtige Rolle, denn Stroh unter Urin giebt so wenig Düngersäure, wie trockne Excremente, aber Stroh mit Urin befeuchtet viel. Reine Cellulose giebt mit Ammoniak ebenfalls keine Düngersäure, dagegen Blätter, Sägespäne u. dgl., es dürfen demnach gewisse fermentirende Stoffe nicht fehlen. Werden Stärkezucker, Rohrzucker, Mannit, Stärkemehl, Holzstoff und ähnliche Körper bei 100° mit Ammoniakgas behandelt, so erhält man mehr oder weniger stickstoffreiche braune Substanzen, in welchen der Stickstoff sehr fest gebunden und die Aehnlichkeit mit den Düngersubstanzen nicht zu verkennen ist. Die minder stickstoffhaltigen sind neutral, die daran reichern sind basischer Natur.

Da die Beobachtungen den Verf. darauf geführt hatten, dass die Düngersäure von selbst im Erdboden sich bilde, andererseits aber auch wieder in Salpetersäure umgewandelt werde, so musste, wenn sie die hauptsächlichste Ernährungsquelle der Pflanzen sein sollte, eine Wiedererzeugung derselben stattfinden und diese meint der Verf. findet in der That aus der Salpetersäure statt. Der Wandlungsprocess findet nur in folgender Weise statt: jeder im Culturbau befindliche Boden besteht aus zwei Schichten, von denen die obere die oxydirende und oxydirte und die untere die desoxydirende und desoxydirte zu nennen ist. In der oberen befinden sich die durch Oxydation entstandenen (oder auch geflissentlich als Düngersubstanz hinzugesetzten) salpetersauren Salze. Diese Schicht characterisirt sich sofort durch ihren reichen Gehalt an Eisenoxyd und der Verf. scheint in diesem hauptsächlich das Mittel für die Oxydationsoperation zu sehen. Die untere Schicht, welche sich durch überwiegenden Gehalt an Eisenoxydul auszeichnet, saugt die durch das Regenwasser gelösten und ihr zugeführten salpetersauren Salze auf, bindet sie vorübergehend und wandelt sie durch Desoxydation in Ammoniaksalze um. Diese dann vollziehen die Umänderung der vorhandenen neutralen oder sauren Pflanzenstoffe (Cellulose, Quellre u. dgl.) in Düngersäure, welche durch die anwesenden

Basen zu unlöslichen Salzen gebunden und weiterhin durch Ozonisirung in lösliche stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt wird.

LXIII.
Ueber das Phloroglucin.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. der Kais. Acad. der Wissensch. zu Wien.

In meinem ersten Bericht*) über das Phloroglucin, das ich als Zersetzungsproduct des Phloretins, und später des Quercetins gefunden hatte, konnte ich nur die empirische Formel des Körpers $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ geben, und seine Eigenschaften im Allgemeinen beschreiben.

Ich habe jetzt, so weit es das Material zuliess, die Untersuchung in Gemeinschaft mit Herrn L. Pfaundler fortgesetzt.

Nitrophloroglucin.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloroglucin ist sehr stürmisch, und erfolgt schon in der Kälte. Die Temperatur steigert sich dabei so, dass eine äussere Abkühlung nöthig wird. Die Flüssigkeit färbt sich blutroth und unter starker Gasentwickelung, während welcher sie wieder lichter wird, geht die Reaction leicht in einen Oxydationsvorgang über, dessen Endproduct Oxalsäure ist.

Man muss, will man eine Substitution erzielen, äusserst vorsichtig operiren: in die, etwas verdünnte, ganz mässig erwärmte und auf ganz gleicher Temperatur erhaltene Flüssigkeit die Substanz nur allmählig und in kleinen Mengen eintragen. Die dunkelrothe Lösung liefert zunächst dunkle,

*) Dies Journ. LXVII, 115.

warzig gruppirte Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, es aber doch gelb färben.

Nach dem Umkrystallisiren aus heissem **Wasser** erscheint der Körper in rothgelben, glänzenden Schuppen oder Blättchen von schwach bitterem Geschmack.

Die Analyse führt zur Formel $Є_6(NΘ_2 . H_5)Θ_3$

		Berechnet.	Gefunden.
$Є_6$	72	42,10	42,04
H_5	5	2,92	3,24
N	14	8,18	8,36
$Θ_5$	80	46,80	—
	171	100,00	

Acetylphloroglucin.

Acetylchlorid wirkt auf Phloroglucin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. In der Wärme, in einem Apparat, der ein Verdichten und Zurückfliessen des verdampfenden Chlorids gestattet, ist sie unter starker Salzsäureentwickelung bald beendigt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids wurde die hinterbleibende, weisse, in Wasser unlösliche Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt.

Kleine farblose Prismen, die in der Hitze Essigsäure entwickeln.

In 100 Theilen bestehen sie aus:

	I.	II.
C	56,90	56,66
H	5,05	4,90

Die Acetylsubstitute des Phloroglucins:

$$Є_6(Є_2H_3Θ . H_5)Θ_3 = Є_8 H_8 Θ_4$$
$$Є_6(2Є_2H_3Θ . H_4)Θ_3 = Є_{10}H_{10}Θ_5$$
$$Є_6(3Є_2H_3Θ . H_3)Θ_3 = Є_{12}H_{12}Θ_6$$

sind unter einander polymer, und die Analyse lässt es daher unbestimmt, wie viel Aequivalente Acetyl statt des Wasserstoffs eingetreten sind. Die Rechnung verlangt für diese Formel:

C	57,14
H	4,76

Benzoylphloroglucin.

Das Product der Reaction zwichen Benzoylchlorid und Phloroglucin ist fest, krystallinisch und wird durch Aus-

kochen mit Alkohol, worin es fast unlöslich ist, gereinigt. Weisse kleine glänzende Schüppchen. Es entspricht der Formel $C_6(3C_7H_5O.H_3)O_3$

C_{27}	324	73,97	73,59
H_{18}	18	4,11	4,31
O_6	96	22,92	—
	438	100,00	

Verbindungen des Phloroglucins mit Alkalien

entstehen, wenn man alkoholische Lösungen der Aetzalkalien mit alkoholischen, concentrirten Lösungen von Phloroglucin vermischt. Die Flüssigkeit trübt sich und es scheiden sich alsbald die Verbindungen als ölige Massen am Boden des Gefässes aus, die beim langen Stehen krystallinisch werden, die aber ihrer Zerfliesslichkeit wegen schwierig in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten sind:

Amid des Phloroglucins. (Phloramin.)

Uebergiesst man Phloroglucin mit Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an.

Bei gelindem Erwärmen löst es sich dann mit schwach bräunlicher Färbung. Ueberlässt man eine solche, nicht zu verdünnte Lösung — (auf 10 Grm. Phloroglucin etwa 50 C.C. Ammoniak) — in einer offenen Schale sich selbst, so krystallisirt nach einigen Stunden aus der dunkelbraun gewordenen Lauge ein Körper in feinen, glänzenden Krystallen, die abgepresst und aus warmen Wasser umkrystallisirt, äusserst zarte, dünne, glimmerartig glänzende Blättchen darstellen, die sich vom Filter als eine silberglänzende Haut ablösen.

Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft leicht braun. Der Körper muss daher schnell unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet werden.

Im trockenen Zustande hält er sich ganz unverändert. Das Phloramin löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und ist unlöslich in Aether.

Sein Geschmack ist schwach adstringirend. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction, Bleizucker und Silbersalpeter keine Niederschläge. Beim Erwärmen mit Silberlösung wird Silber reducir[illegible]alien färben es dunkel und

setzen es allmählich; Säuren dagegen liefern damit meistens gut krystallisirte Verbindungen.

Beim Trocknen im Wasserbade nimmt es eine citronengelbe Farbe an; es verliert dabei fortwährend an Gewicht, wird weiter hin schmutzig bräunlich gelb, und löst sich dann nicht mehr in Wasser.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führen zur Formel $C_6H_7NO_2$, die sich durch die Zusammensetzung der Salze bestätigt.

		Berechnet.	I.	II.	III.
C_6	72	57,60	57,51	57,26	—
H_7	7	5,60	5,66	5,90	—
N	14	11,20	—	—	11,37
O_2	32	25,60	—	—	—
	125	100,00			

Trockenes Ammoniakgas verwandelt das Phloroglucin ebenfalls in Phloramin. Befindet sich das letztere in einer Kugelröhre, während das Gas darüberstreicht, so wird dieses reichlich absorbirt. Weiterhin beginnt die Substanz sich schwach röthlich bis bräunlich zu färben, dann erweicht sie, schmilzt, es beschlägt sich die Röhre mit Wasser, und führt man den Versuch, indem man die Röhre im Wasserbade erwärmt, bis zum Aufhören der Wasserbildung fort, so erhält man eine krystallinische, ziemlich gefärbte Masse, die beim Auflösen in Wasser bald Krystalle des Amids liefert.

Die Farbenveränderung, die das Phloramin in der Hitze erleidet, ist die Folge einer Zersetzung unter Wasseraustritt. Der Gewichtsverlust ist stetig, er erreicht nach 6 stündigem Trocknen gegen 6 Procent.

Man fand in mehreren Proben nach 3—4—6 stündigem Trocknen:

C	59,82	60,73	61,38
H	5,82	5,77	5,70
N	—	—	11,9

Die Formeln $C_{12}H_{13}N_2O_{3,5}$ u. $C_{12}H_{12}N_2O_3 = 2(C_6H_7NO_2) - {}^1/_2H_2O$ und $2(C_6H_7NO_2) - H_2O$ verlangen:

C	59,75	61,63
H	5,39	5,17
N	11,61	12,06

Salzsaures Phloramin.

Das Phloramin wird beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure zu einem sandigen Krystallpulver; es löst sich dann beim Erwärmen mit dunkelgelber Farbe auf. Sogleich nach dem Abkühlen schiesst die Verbindung in gelben, drusig vereinigten, glänzenden Blättchen an. Krystallisirt man diese aus Wasser um, so erscheinen, etwas langsamer als aus der Lösung in Salzsäure, weisse nadel- oder blätterförmige, strahlig vereinigte Kryställchen. Diese enthalten Wasser, welches sie bei 100°, ohne sich zu zersetzen, entlassen, während sie gelblich werden. Wahrscheinlich ist somit die aus concentrirter Salzsäure krystallisirte Substanz wasserfrei.

Lufttrocken:

		Berechnet.	I.	II.
$C_6H_7NO_2HCl$	161,5	—	—	—
H_2O	18	10,02	10,24	10,09
	179,5			

Trocken:

		Berechnet.	III.
$C_6H_7NO_2$	125	—	—
HCl	36,5	22,60	22,25
	161,5		

		Berechnet.	IV.
C_6	72	44,72	44,78
H_8	8	4,95	4,98
N	14	—	—
O_2	32	—	—
Cl	35,5	—	—
	161,5		

Salpetersaures Phloramin.

Schwach erwärmte, mässig concentrirte Salpetersäure löst zerriebenes Phloramin schnell, und bald darauf krystallisirt das Salz in glänzenden, fast bronzefarbigen Blättchen und Nadeln. Bleibt das abgepresste, noch feuchte Salz sich selbst überlassen, so zersetzt es sich, wie es scheint, unter Bildung einer Nitroverbindung. Es wird immer dunkler und giebt dann eine gelbrothe Lösung, aus welcher dunkelbraune Krystalle anschiessen, wie man sie auch bei Anwendung von rauchender Salpetersäure erhält, die ziemlich heftig einwirkt. Sie sind löslicher, als das salpetersaure Salz.

Nach dem Trocknen bei 100⁰ ist die Zusammensetzung $C_6H_7NO_2 . NHO_3$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	72	38,29	38,23
H_8	8	4,25	4,67
N_2	28	14,89	14,59
O_5	80	42,57	—
	188	100,00	

Schwefelsaures Phloramin.

Die Lösung des Phloramins in warmer, verdünnter Schwefelsäure liefert beim freiwilligen Verdunsten das Salz in spröden, oft ziemlich langen, gelblichen Nadeln. Sie lösen sich (wie alle untersuchten Salze des Phloramins) auch in Alkohol und werden beim Trocknen im Wasserbade lebhafter gelb.

Dabei verlieren sie Krystallwasser.

Lufttrocken:

		Berechnet.	Gefunden.
$2(C_6H_7NO_2) . SH_2O_4$	348	—	—
$2\ H_2O$	36	9,37	9,38
	384		

Trocken:

		Berechnet	Gefunden.
$2(C_6H_7NO_2)H_2O$	268	—	—
SO_3	80	23,00	22,86
	348		

Essigsaures Phloramin krystallisirt nicht. Die Lösung des Phloramins in concentrirter Essigsäure trocknet zu einem gelben Firniss ein; behandelt man diesen mit Wasser, so hinterbleibt ein lebhaft gelbes Pulver, welches, mit der Flüssigkeit erhitzt, nur zum kleinen Theile sich löst, während der Rest harzartig schmilzt.

Oxalsaures Phloramin ist ein krystallinisches Salz.

Sulfophloraminsäure.

Das Phloramin zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure ein charakteristisches Verhalten, welches zu einer empfindlichen Reaction für dasselbe benutzt werden kann, eine Reaction, die auch für einen andern, wahrscheinlich ähnlich constituirten Körper für charakteristisch gehalten wird, für das Tyrosin nämlich.

Verfährt man genau nach dem modificirten Verfahren,

welches zuletzt Staedeler*) für die Piria'sche Tyrosinreaction empfohlen hat: erwärmt man mit concentrirter Schwefelsäure, sättigt mit kohlensaurem Baryt, kocht auf, und filtrirt, so giebt das Filtrat mit Eisenchloridlösung eine, noch bei grösster Verdünnung eintretende schöne, intensiv violette Färbung.

Sie rührt von einer Sulfosäure her, die ihrestheils ebenfalls nach der Methode Staedeler's für die Darstellung der Tyrosinschwefelsäure in Krystallen erhalten werden kann.

Man digerirt auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang Phloramin mit Schwefelsäurehydrat, verdünnt, sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, zersetzt die heisse Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure, entfärbt mit Kohle, und lässt verdunsten. Es bilden sich zarte, farblose, concentrisch gruppirte Nädelchen, deren Lösung noch bei Spuren die erwähnte Farbenreaction zeigt.

Leider reichte das Material nicht hin, den Körper quantitativ zu untersuchen; allein es ist kaum zu zweifeln, dass seine Zusammensetzung eine der Tyrosinschwefelsäure entsprechende sein wird.

(Die andere für das Tyrosin charakteristische Reaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt das Phloramin nicht.)**)

Bleibt eine ammoniakalische Lösung des Phloroglucins unter öfterem Erneuern des Ammoniaks lange der Luft ausgesetzt, so verschwindet endlich das zuerst gebildete Phloramin; die Flüssigkeit, zuletzt ganz schwarzbraun, trocknet zu einer schwarzen, spröden, glänzenden Masse ein.

Sie löst sich in Ammoniak, und fällt daraus durch Säuren als schwarzbrauner Niederschlag, der nach dem Auswaschen beim Trocknen wieder zu glänzenden schwarzen Stücken wird.

---

*) Dies. Journ. LXXXIII, 171.

**) Staedeler bezweifelt die Identität eines, von Wittstein in der Ratanhiawurzel gefundenen, und für Tyrosin gehaltenen Körpers. Es wäre möglich, dass, da das Phloroglucin in der Form von Phloridzin einen Bestandtheil mancher Wurzeln ausmacht, auch dessen Amid sich schon fer[illegible] vorfände.

Nochmals zerrieben und mit warmem Wasser behandelt, hinterbleibt er getrocknet von dem Aussehen zerriebener Glanzkohle.

Dieser stickstoffhaltige Körper wurde nach mehreren Bereitungen nicht ganz constant zusammengesetzt gefunden.

Die Existenz und Zusammensetzung des Phloramins scheint mir einen Beweis für meine schon früher für das Phloroglucin vermuthete nähere Formel zu liefern.

Ich glaube jetzt annehmen zu können, sein Radical sei einatomig $= C_6H_5O_2$, es selbst $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$

Das beschriebene Amid $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

dessen salzsaure Verbindung $= \left.\begin{matrix} (C_6H_5O_2)H_3N \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Das salpetersaure Salz $= \left.\begin{matrix} (C_6H_5O_2)H_3N \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O$

Das schwefelsaure Salz $= \left.\begin{matrix} 2[(C_6H_5O_2)H_3N] \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Daran reihen sich an untersuchten Verbindungen die Substitutionsproducte mit den Radicalen der Salpetersäure Essigsäure und Benzoësäure, und dem Brom.

Die Bildung des Amids ist natürlich:

$$C_6H_6O_3 + NH_3 = C_6H_7NO_2 + H_2O.$$

Das Radical $C_6H_5O_2$ nimmt Hesse in dem

Chinonamid $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ C_6H_5O_2 \\ C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} N$, in der

Chinasäure $= \left.\begin{matrix} H \\ CO \\ C_6H_5O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ und in der

Carbohydrochinonsäure $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ an*).

*) Annalen. CXIV, Seite 336, CXVII, 327. Die Carbohydrochinonsäure wäre gegenüber dem Phloroglucin, was die Orsellinsäure gegen-er dem Orcin ist, Phloroglucinkohlensäure.

Es liesse sich auch eine Beziehung zu dem Brenzkatechin vermuthen, das zum Phloroglucin vielleicht sich verhält, wie ein Aldehyd zur Säure:

$$\underset{\text{Brenzkatechin.}}{C_6H_6O_2} \qquad \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3}$$

Das Chinon ferner, $C_6H_4O_2$ differirt um die Elemente des Wassers von dem Phloroglucin. Ein Ueberführen in dieses durch wasserfreie Phosphorsäure gelang jedoch nicht. Beim Erhitzen der beiden Substanzen in einer Retorte bis zu 220° entwickelte sich ein stechender Geruch, allein es sublimirte kein Chinon. Die Masse quoll auf und wurde lichtbraun. Mit Wasser ausgelaugt, hinterblieb ein amorpher, häutiger, schwierig löslicher Rückstand.

Trägt man die Phosphorsäure in eine Lösung des Phloroglucins in absolutem Aether ein, so zerfliesst sie darin, und nimmt eine Purpurfarbe an. Mit Wasser versetzt, löst sich Alles zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die mit Alkalien purpurroth wird. Auch hier fand sich nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers und nachherigem Destilliren im Destillat kein Chinon.

(Die mit dem Phloroglucin isomere Pyrogallussäure giebt ebensowenig Chinon.)

Endlich konnte auch durch Oxydationsmittel kein Körper aus der Chinonreihe sicher nachgewiesen werden.

Salpetersäure liefert als festes Product fast nur Oxalsäure. Braunstein und Schwefelsäure, sowie Chromsäure oxydiren Phloroglucin unter starker Kohlensäureentwicklung. Flüchtige, condensirbare Producte wurden nicht gebildet. Dagegen öfters braune, moderartige Pulver, die für die Analyse wenig geeignet erschienen.

Mit einer kleinen Partie Phloramin wurde noch versucht, ob es sich bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure ähnlich verhält, wie Tyrosin, welches hierbei gechlortes Aceton und gechlortes Chinon liefert.

Anfangs verwandelt sich hierbei das Phloramin in eine dunkelbraune Harzmasse, die allmählich, sowie die Flüssigkeit selbst, lichter wird.

Destillirt man, nachdem die Masse sich weiter nicht verändert, so erhält im Destillat eine kleine Menge

eines öligen Körpers, der dem heftigen Geruch nach wohl gechlortes Acetin sein könnte; der harzige Rückstand aber, der sich leicht im Weingeist löst, gab keine Krystalle von Chloranil.

Die Bildungsweise des Phloramins (und wohl auch die des schwarzen, durch die Einwirkung von Ammoniak und Luft aus dem Phloroglucin entstehenden Körpers) spielt offenbar eine Rolle bei der Entstehung des Phloridzeïns aus dem Phloridzin.

Zu der gewöhnlich angenommenen Gleichung:

$$\underset{\text{Phloridzin}}{\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{24}\mathrm{O}_{10}} + \mathrm{N}_2\mathrm{H}_6 + \mathrm{O}_3 = \underset{\text{Phloridzeïn}}{\mathrm{C}_{21}\mathrm{H}_{30}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_{13}}$$

hat schon Weltzien*) bemerkt, dass hierbei Wasser austreten müsste; er nimmt dieses Wasser als Krystallwasser, und schreibt die Formel:

$$\mathrm{N}_2\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_8\mathrm{O}_2\\ \mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{11}\mathrm{O}_{10}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_5\mathrm{O}_4\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_6 + 4\mathrm{aq}.$$

Es ist übrigens fraglich, ob das Phloridzeïn das Radical des Traubenzuckers noch enthält, denn lässt man Phloridzin in einer mit Ammoniakdämpfen und Luft gefüllten Glocke zerfliessen, verdunstet die rothbraun gewordene, beim Erhitzen eine schöne Purpurfarbe annehmende Flüssigkeit gelinde, löst wieder, und fällt die Lösung mit Bleizucker aus, so zeigt die, von dem violetten Niederschlag abfliessende, fast farblose Flüssigkeit nach dem Entfernen des Bleioxydes mit Schwefelwasserstoff die Zuckerreaction sehr empfindlich, und trocknet zu einer hygroskopischen, fade schmeckenden Masse ein, die mit Zuckergeruch verbrennt.

Das Phloridzeïn ist vielleicht nur ein Oxydationsproduct der gepaarten Amide der Phloretinsäure und des Phloroglucins.

---

*) Systematische Zusammenstellung etc. S. 493.

Wenn das Phloretin, wie es jetzt bewiesen scheint,

$$\left.\begin{matrix} C_9\overset{\prime\prime}{H}_8O \\ C_6H_5O_2\,.\,H \end{matrix}\right\} O_2$$

ist, so lässt sich noch fragen, ob diese Verbindung auch künstlich darstellbar sei. Der Versuch hat ergeben, dass sich Phloroglucin und Phloretinsäure in der That, wenn auch nach anderen Verhältnissen vereinigen lassen, was in diesem Falle von der Art des Verfahrens abhängen kann.

Erhitzt man gleiche Aequivalente der Säure und trocknes Phloroglucin in einer Röhre im Luftbade, so schmelzen sie bei etwa 130° zusammen. Man bemerkt, während die Temperatur steigt, fortwährend eine Ausscheidung von Wasser, das die kälteren Theile der Röhre beschlägt.

Während eines etwa sechsstündigen Erhitzens und einem Thermometerstande von 170 — 180° schied sich aus den schmelzenden Substanzen eine krümliche Masse aus, und zuletzt wurde das Ganze bei dieser Temperatur fest.

Es wurde dann der braun gewordene Röhreninhalt mit Wasser behandelt.

Er löste sich (während Phloretinsäure sowie Phloroglucin für sich in heissem Wasser leicht löslich sind) — sehr allmählich beim Kochen, und aus der filtrirten, noch heissen Flüssigkeit fiel sogleich ein Körper in kleinen, flimmernden Krystallschuppen, die mit warmem Wasser gewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wurden, nachdem die etwas gefärbte Lösung zuvor mit Kohle entfärbt worden war.

So gereinigt erhält man die Verbindung in fast farblosen, kleinen Kryställchen, die unter dem Mikroskope als Blättchen von schwer bestimmbarer Form erscheinen.

Der Geschmack ist anfangs herb, später süsslich.

Die wässrige Lösung reagirt neutral; von Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. — Die Mutterlaugen, aus denen der Körper auskrystallisirt war, liefern beim Verdunsten gemischte Krystalle von unverbundener Phloretinsäure und Phloroglucin.

Die Verbindung kann bis auf 150° ohne Veränderung erhitzt werden.

I. 0,2482 Grm. Substanz gaben 0,5468 Grm. Kohlensäure und 0,1131 Grm. Wasser.

II. 0,288 Grm. Substanz gaben 0,634 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

III. 0,2325 Grm. Substanz gaben 0,511 Grm. Kohlensäure und 0,0996 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C = 60,08 — 60,03 — 60,08
H = 5,06 — 4,74 — 5,17

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung, welche nach der Gleichung:

$$4C_6H_6O_3 + C_9H_{10}O_2 - H_2O = C_{33}H_{32}O_{14}$$

Phloroglucin. Phloretins.

entstanden sein kann, und demnach $\left.\begin{matrix} C_9H_8O \\ 4C_6H_5O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$ wäre. Diese verlangt

C — 60,73
H — 4,91

LXIV.

Beiträge zur Kenntniss der phenylschwefligen und der Phenylschwefelsäure.

Von

August Freund.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylwasserstoff.

Reiner Phenylwasserstoff (durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk erhalten) bei 82° C. siedend und bei + 3° C.

vollkommen erstarrend, wurde mit dem gleichen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche zusammengebracht und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln mit letzterer in Berührung gelassen.

Nach einigen Tagen hatte sich ein Theil des Phenylwasserstoffs gelöst. Als sich die Menge des letzteren nur noch wenig verminderte, und die Schwefelsäure dünnflüssiger geworden, wurde der Phenylwasserstoff abgehoben und mit frischen Mengen Schwefelsäure zusammengebracht. Damit wurde so lange fortgefahren, bis die ganze angewandte Quantität des Phenylwasserstoffs in Lösung gegangen war*). Dabei wurde weder Gasentwicklung noch das Auftreten von schwefliger Säure bemerkt. Das stark saure (und theilweise noch unveränderte Schwefelsäure enthaltende) schwach gelb gefärbte Product der wechselseitigen Einwirkung beider Substanzen löste sich beim Verdünnen mit Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit.

Phenylschwefligsaures Baryum.

Die auf angeführte Weise erhaltene, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit reinem kohlensauren Baryt neutralisirt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, gab beim Erkalten ein in schönen weissen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen oder tafelförmigen Krystallen anschiessendes Salz.

---

*) Die Angabe Mitscherlich's, Pogg. Ann. XXXI, 284, dass es ihm nicht gelungen sei, Phenylwasserstoff mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure zu verbinden, dürfte wahrscheinlich darin ihren Grund haben, dass die angewandte Schwefelsäure nicht hinlänglich concentrirt war. — Gerhardt (in seinem *Traité de Chimie org.*) sagt: dass Phenylwasserstoff in concentrirter Schwefelsäure sich auflöst und beim Erwärmen phenylschweflige Säure bildet. Wie jedoch aus Obigem ersichtlich, bedarf es hierzu des Erwärmens nicht.

Die überstehende Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen bis auf den letzten Tropfen dasselbe Salz in vollkommen reinem Zustande, so dass ein Umkrystallisiren unnöthig war.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkohol nur wenig löslich und zwar um so weniger, je stärker derselbe ist. An der Luft verwittern sie nicht, wohl aber im Exsiccator über Schwefelsäure, wo sie schon nach kurzer Zeit undurchsichtig werden und nach und nach alles Krystallwasser verlieren.

Das getrocknete Salz hat die Zusammensetzung:

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_6H_5BaSO_3$		I.	II.	III.	IV.
C	31,93	—	—	31,97	31,94
H	2,22	—	—	2,31	2,37
Ba	30,38	30,31	30,17	—	—

1,1389 Grm. verloren auf 100° C. erhitzt 0,0437 Grm., entsprechend 3,837 p.C. Wasser.

0,2963 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1476 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 29,29 p.C. Baryum.

Das Salz enthält demnach im lufttrocknen Zustande ein Molekül Wasser auf zwei Moleküle wasserfreien phenylschwefligsauren Baryt, indem die Formel: $2(C_6H_5BaSO_3) + H_2O$ verlangt: 3,838 p.C. Wasser und 29,90 p.C. Baryum, welche Zahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Phenylschwefligsaures Kupfer.

Dieses Salz wurde durch Zerlegung einer Lösung des Barytsalzes mit einer Lösung von reinem Kupfervitriol dargestellt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen, die Lösung vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und das Salz aus Wasser krystallisirt. Beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung erhält man es in grossen, jedoch dünnen, tafelförmigen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Bei freiwilligem Ver-

dunsten einer wässrigen Lösung wurde es in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Von diesen letzteren wurde ein Theil für die Analysen verwendet.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_5CuSO_3 + 3H_2O$		
C	29,66	29,61
H	4,53	4,58

0,8042 Grm. desselben Salzes verloren auf 180° C. erhitzt 0,1790 Grm., entsprechend 22,26 p.C. Wasser; die obige Formel verlangt 22,25 p.C.

Phenylschwefligsaures Silber

durch Zerlegung einer Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silber erhalten, bildet schöne tafelförmige Krystalle, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die Silberbestimmungen deuten auf einen Gehalt von acht Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse gab 25,99 p.C. Silber, während die Formel: $C_6H_5AgSO_3 + 8H_2O$ 26,41 p.C. Silber verlangt.

Phenylschweflige Säure.

Diese wurde durch Zerlegen einer Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des vom Schwefelkupfer getrennten Filtrats bis zur Syrupsconsistenz dargestellt. Die Säure krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim freiwilligen Verdampfen über Schwefelsäure unter der Glocke einer Luftpumpe in feinen sehr zerfliesslichen Nadeln.

Zerlegung der phenylschwefligen Säure bei höherer Temperatur.

Als eine wässrige Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte anfänglich reines Wasser über; erst als der Inhalt der Retorte Syrupsconsistenz angenommen hatte, begann eine Zerlegung. Es zeigten sich im Destillate Tropfen einer auf Wasser schwimmend-

Flüssigkeit. Später destillirte eine zum Theil im Halse der Retorte, zum Theil in der Vorlage erstarrende Substanz; ausserdem wurde der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar, und als Rückstand blieb eine dickliche schwarze Flüssigkeit oder eine leichte glänzende Kohle. Das Mengenverhältniss zwischen der flüssigen und der festen Substanz hängt von der angewandten Temperatur ab. Bei allmählichem Erhitzen im Oel- oder Metallbade bildet sich eine grössere Menge der flüssigen Verbindung, bei raschem Erhitzen über freiem Feuer entsteht vorzüglich der feste Körper.

Phenylwasserstoff. Die durch Zerlegung der phenylschwefligen Säure erhaltene ölartige Flüssigkeit hatte den Geruch des Phenylwasserstoffs, starkes Lichtbrechungsvermögen, siedete bei 78° C. und erstarrte bei + 3° C. vollkommen wie der Phenylwasserstoff.

Sulphobenzid. Die feste, schwefelhaltige Substanz wurde wiederholt mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen weissen, durchsichtigen, rhombischen Blättchen. Auch Aether löst sie. Kocht man sie mit Wasser, so trübt sich letzteres beim Erkalten und allmählich scheidet sich eine kleine Menge der Substanz in sehr feinen verfilzten Nadeln aus, während das Wasser fast nichts mehr gelöst enthält. Durch Kalilauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Erwärmte, mässig concentrirte Salpetersäure löst die Substanz auf, beim Erkalten krystallisirt sie wieder unverändert heraus. Durch ganz concentrirte Salpetersäure wird dieselbe in ein gelbes in Wasser untersinkendes Oel verwandelt. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten, völlig weissen Substanz wurde bei 128° C. gefunden.

0,1980 Grm. gaben 0,4840 Grm. Kohlensäure und 0,0843 Grm. Wasser.

Berechnet für: $(\mathrm{C_6H_5})_2\mathrm{SO_2}$.		Gefunden.
C	66,05	66,67
H	4,59	4,73

Es ist also diese Substanz mit **Mitscherlich's** Sulphobenzid identisch. Da jedoch von mir der Schmelzpunkt höher liegend gefunden wurde, als ihn **Mitscherlich***) und später **Gericke****) angegeben, so war zu vermuthen, dass die genannten Chemiker den Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Substanz bestimmt hatten. Um diess zu constatiren, wurde das Sulphobenzid nach **Mitscherlich's** Methode durch Auflösen von Phenylwasserstoff in einem Gemenge von rauchender und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt. Nachdem es mit Wasser ausgewaschen war, wurde es aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Die Krystalle hatten dieselbe Form, wie die durch Zerlegung der phenylschwefligen Säure erhaltenen. Ein Theil *a* wurde nach dem Trocknen zur Schmelzpunktbestimmung verwendet, ein anderer (*b*) destillirt und dann auf den Schmelzpunkt untersucht. Es erwies sich, dass sämmtliche Schmelzpunktsbestimmungen übereinstimmten, dass mithin der Schmelzpunkt des sogenannten Sulphobenzids wirklich höher liegt, als ihn die genannten Chemiker angegeben***).

Eben so sprechen die übereinstimmenden Schmelzpunkte der destillirten und der nichtdestillirten Substanz dafür, dass durch Destillation dieselbe nicht verändert werde. Was den Erstarrungspunkt anbelangt, so konnten weder bei der aus phenylschwefliger Säure, noch bei jener durch Einwirkung von Phenylwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure entstandenen Substanz, bei den wiederholten Versuchen, übereinstimmende Resultate erzielt werden. Für die auf erstere Weise erhaltene Substanz wurde derselbe ein Mal bei 105°, das andere Mal bei 102,5 und für die auf letztere Art dargestellte nicht destillirte Substanz bei 100, 107,5 und 92°, für die destillirte bei 97° C. gefunden. Jedenfalls liegt er weit tiefer als der Schmelzpunkt.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XII, 308 (bei 100° C.).

**) Ebendas. C, 207 (bei 115° C.).

***) Für *a* wurde der Schmelzpunkt bei 128,5° C., für *b* bei 129° C. gefunden.

Neben Phenylwasserstoff und Sulphobenzid fand sich im wässrigen Destillate schweflige Säure, wenig Schwefelsäure und phenylschweflige Säure, welche letztere durch Analyse ihres Barytsalzes erkannt wurde.

Die phenylschweflige Säure spaltet sich demnach entweder in Phenylwasserstoff und Schwefelsäure, indem ein Molekül Wasser aufgenommen wird, und zwar nach der Gleichung:

$$C_6H_6SO_3 + H_2O = C_6H_6 + SH_2O_4,$$

$C_6H_6SO_3$	H_2O	C_6H_6	SH_2O_4
phenyl-schweflige Säure	Wasser	Phenyl-wasser-stoff	Schwefel-säure

oder in Sulphobenzid und Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$2(C_6H_6SO_3) = (C_6H_5)_2SO_2 + SH_2O_4,$$

$2(C_6H_6SO_3)$	$(C_6H_5)_2SO_2$	SH_2O_4
phenylschweflige Säure	Sulphobenzid	Schwefel-säure

nebenher geht eine secundäre Zerlegung unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von schwefliger Säure vor sich.

Phenylschwefelsaure Salze.

Das Barytsalz wurde durch Neutralisation eines Gemenges von Phenylschwefelsäure und überschüssiger Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von Phenylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure) mit kohlensaurem Baryt, Eindampfen und Umkrystallisiren des Salzes dargestellt. Zur Feststellung der Reinheit desselben wurde es analysirt.

Berechnet für:		Gefunden.	
$2(C_6H_5BaSO_4) + 3H_2O$.		II.	III.
C	26,82	—	26,49
H	2,98	—	3,08
Ba	25,51	25,04	—

Phenylschwefelsaures Kupfer.

Eine Lösung des Barytsalzes wurde mit Kupfervitriollösung zerlegt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst, vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, hierauf verdampft und der Verdampfungsrückstand aus Wasser um-

krystallisirt. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten ein grünlichblaues Salz *a*, welches mit kaltem Wasser gewaschen und dann umkrystallisirt wurde. Die dunkelgrüne Mutterlauge wurde durch weiteres Eindampfen concentrirt; beim Erkalten krystallisirte ein grünes Salz *b*, welches auch durch wiederholtes Umkrystallisiren immer in *grünen* Krystallen erhalten wurde. Aus einer mässig concentrirten, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lösung des Salzes *a* krystallisirte dasselbe Salz in mehrere Millimeter langen Prismen. Als ich aber dieselben bis auf wenige kleine aber gut ausgebildete Krystalle aus der Mutterlauge entfernt hatte, bildeten sich in derselben über Nacht, wahrscheinlich in Folge einer Temperaturerniedrigung, grosse wohl ausgebildete Krystalle von der Farbe des gewöhnlichen Kupfervitriols, welche sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge noch vergrösserten. Dieses Salz *c* unterscheidet sich von dem Salze *a* ausser durch die Farbe, auch noch durch die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt sehr leicht zu verwittern, wobei die Krystalle weiss und undurchsichtig werden, während die Krystalle des Salzes *a* an der Luft sich nicht verändern.

a) Lufttrocknes Salz:

Berechnet für:		Gefunden.	
$2(C_6H_5CuSO_4 + 3H_2O$.			
C	27,83	—	27,42
H	4,25	—	4,59
Cu	12,25	12,42	11,88

Ausserdem berechnet sich für obige Formel ein Krystallwassergehalt von 20,87 p.C.; gefunden wurden 20,82 p.C. Wasser.

b) Lufttrocknes Salz:

Berechnet für:		Gefunden.	
$C_6H_5CuSO_4 + 2H_2O$.		I.	II.
C	29,91	—	29,81
H	3,74	—	3,96
Cu	13,17	—	12,89
S	13,29	13,64	—

c) Lufttrocknes Salz:

Berechnet für: $C_6H_5CuSO_4 + 5H_2O$.		Gefunden.
C	24,43	24,89
H	5,09	5,08
Cu	10,76	10,91

Dass sich das Salz *c* vom Salze *a* nur durch einen Mehrgehalt von $2H_2O$ unterscheidet, geht ausser der gefundenen Zusammensetzung auch noch daraus hervor, dass man durch Umkrystallisiren desselben bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle des Salzes *a* erhält.

Phenylschwefelsaures Kobalt.

Dieses wurde in ähnlicher Weise wie das Kupfersalz dargestellt. Es ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus ersterem leicht in schönen, grossen luftbeständigen Krystallen von der Farbe des schwefelsauren Kobalt; entwässert bildet es ein violettes Pulver.

Die Formel $C_6H_5CoSO_4 + 4H_2O$ verlangt in 100 Th.: 26,23 Kohlenstoff, 4,74 Wasserstoff und 26,23 Krystallwasser; gefunden wurde 26,38 Kohlenstoff, 4,74 Wasserstoff und 26,35 Krystallwasser.

Phenylschwefelsaures Nickel

wie das vorige erhalten, krystallisirt in schönen smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig und in Wasser und Weingeist löslich sind; entwässert bildet es ein canariengelbes Pulver.

Die Analyse ergab die Formel: $C_6H_5NiSO_4 + 4H_2O$, diese verlangt in 100 Theilen: 26,22 Kohlenstoff, 4,73 Wasserstoff und 26,22 Krystallwasser; — gefunden wurde 26,52 Kohlenstoff, 4,79 Wasserstoff und 26,76 Krystallwasser.

Phenylschwefelsaures Kali

krystallisirt in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche sternförmig gruppirt sind. In Wasser und Weingeist sind sie löslich.

0,2508 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0952 Grm. schwefelsaures Kali,

entsprechend 17,02 p.C. Kalium, die Formel $C_{12}H_5KSO_4$ $+ H_2O$ verlangt 16,96 p.C. Kalium.

Phenylschwefelsaures Silber

krystallisirt schwer in undeutlichen warzenförmigen Krystallen und ist ebenfalls in Wasser wie in Weingeist löslich.

Für die Analyse wurde es zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,7847 Grm. gaben mit Salzsäure ausgefällt 0,3915 Grm. Chlorsilber, entsprechend 37,55 p.C. Silber.

II. 0,5716 Grm. gaben 0,5487 Grm. Kohlensäure und 0,1048 Grm. Wasser, entsprechend 26,17 p.C. Kohlenstoff und 2,04 p.C. Wasserstoff; — die Formel $C_6H_5AgSO_4$ verlangt in 100 Theilen 25,62 Kohlenstoff, 1,78 Wasserstoff und 38,44 Silber.

Phenylschwefelsaure Magnesia

wurde durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Phenylschwefelsäure mit kohlensaurer Magnesia erhalten. Es ist wie die vorhergehenden Salze in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus ersterem in nadelförmigen Krystallen.

Phenylschwefelsäure

wurde (in ähnlicher Weise wie die phenylschweflige) aus dem Kupfersalze *a* (durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff) dargestellt. Die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung wurde nur so weit erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff entwichen war. Hierauf wurde ein Theil der Lösung unter der Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Als die Lösung syrupdick geworden, krystallisirte die Säure in feinen, weissen Nadeln, nach kurzer Zeit wurde jedoch die anfänglich nur gelblich gefärbte Mutterlauge braun, indem sie sich zugleich in einen Krystallbrei verwandelte. Beim Auflösen der Masse in Wasser wurde eine vollkommen klare, braune Lösung erhalten, welche, neuerdings über Schwefelsäure gestellt, wieder krystallinisch erstarrte; nebenbei machte sich ein

schwacher Geruch nach Phenylalkohol bemerkbar. Die Säure ist wie die phenylschweflige Säure sehr zerfliesslich.

Zerlegung der Phenylschwefelsäure.

Als eine frisch bereitete Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte ein gelblich gefärbtes nach Phenylalkohol riechendes Wasser, und später kam ein im Wasser untersinkendes Oel, welches an seinem Geruche, der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspahn blau zu färben und mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure zu geben als Phenylalkohol erkannt wurde.

Auch hier wie bei der Destillation der phenylschwefligen Säure blieb in der Retorte ein kohliger Rückstand und es entwickelte sich schweflige Säure. Der Hauptmasse nach zerlegt sich also hierbei die Phenylschwefelsäure in Phenylalkohol und Schwefelsäure. Schweflige Säure und Kohle treten als secundäre Zersetzungsproducte auf.

Diese Untersuchung wurde im Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Pebal zu Lemberg ausgeführt.

XLV.
Oxydationsproducte der Indigblauschwefelsäure.

Wenn die Indigblauschwefelsäure oxydirenden Einwirkungen unterworfen wird, so liefert sie nach G. und A. Schlieper Producte, in denen die Elemente der Schwefelsäure noch vorhanden sind, und mit diesen können wieder neue Umwandlungen vorgenommen werden, in deren Producten dasselbe stattfindet (Ann. der Chem. u. Pharm. CXX, 1).

Als Rohmaterial für die Darstellung der verschiedenen Verbindungen wählten die Verf. das käufliche Indigcarmin, bekanntlich ein Gemisch von indigblauschwefelsaurem Na-

tron mit Glaubersalz und einigen anderen Salzen. Es wurde die Oxydation durch Sieden von 18 Th. des Indigcarmins mit 18 Th. Wasser und 1—2 Th. Schwefelsäure und allmähliches Eintragen von 1—2 Th. zweifach-chromsaurem Kali bewirkt. Die heiss filtrirte Lösung, mit überschüssigem Salpeter versetzt, liefert nach einiger Zeit ein schweres bräunlichgelbes Krystallpulver, welches die Kaliverbindung der einbasigen *Isatinschwefelsäure* ist. Diese hat wie das Isatin die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit überschüssigen Alkalien unter Aufnahme von Wasser in eine neue Säure überzugehen, welche zweibasig ist und die Salze dieser zweibasigen Säure gehen, wie die Isatinsäure, durch Behandlung mit Säuren wieder in die frühere Verbindung zurück. Diese Eigenschaft bot das Mittel dar, das durch harzartige Stoffe hartnäckig verunreinigte Kalisalz der einbasigen Isatinschwefelsäure zu reinigen. Man löste es in kochendem Barytwasser und fällte nachher mit Kohlensäure, wobei die harzigen Verunreinigungen sich mit dem kohlensauren Baryt niederschlugen.

Die Salze der beiden Isatinschwefelsäuren unterscheiden sich schon durch ihre Farbe, welche bei denen der einbasigen roth bis rothgelb, bei denen der zweibasigen Säure blasstrohgelb ist. Die einbasige Säure lässt sich isoliren (s. unten), die zweibasige zerlegt sich bald nach ihrer Abscheidung in die einbasige. Der Kürze halber haben die Verf. den beiden Säuren den Namen Isatinschwefelsäure gegeben, obwohl die eine neben den Elementen der Schwefelsäure die des Isatins, die andere die der Isatinsäure enthält.

Einbasig-isatinschwefelsaurer Baryt bildet sich sehr leicht da die Verwandtschaft der Säure zur Base so gross ist, dass die Lösungen von Chlorbaryum oder Barytnitrat durch die freie Säure zersetzt werden. Das Salz scheidet sich in glänzenden scharlachrothen Blättchen und Schuppen aus, $\dot{B}aC_{16}H_4NO_3S_2O_6 + 4\dot{H}$, welche sich nur wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr schwer in Barytsalzlösungen und gar nicht in Alkohol lösen.

Einbasiges Kalisalz, $\dot{K}C_{16}H_4NO_3S_2O_6 + 2\dot{H}$, krystallisirt in goldgelben Nadeln, löst sich in etwa 20 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser und wird durch concentrirte Salzsäure nicht zerlegt. Es bleibt bei 180° noch unverändert, stark erhitzt bläht es sich auf und verbrennt nur schwierig zu Kalisulfat.

Einbasiges Natronsalz, $\dot{N}aC_{16}H_4NO_3S_2O_6 + 4\dot{H}$, erhält man aus der heissgesättigten Kalisalzlösung durch Zusatz von dem dreifachen Volum gesättigter Kochsalzlösung. Es scheidet sich in schönen hochrothen Tafeln aus, die leichter löslich sind als das Kalisalz.

Einbasiges Kalksalz, $\dot{C}aC_{16}H_4NO_3S_2O_6 + 2\dot{H}$, aus der Lösung des vorigen mittelst Chlorcalciums dargestellt, bildet Aggregate goldgelber Nadeln, die bis 100° noch kein Wasser verlieren und ziemlich schwer in Wasser löslich sind.

Einbasiges Silbersalz, $\dot{A}gC_{16}H_4NO_3S_2O_6 + 2\dot{H}$, durch doppelte Zersetzung aus dem Natronsalz bereitet, scheidet sich in harten honiggelben Nadeln aus.

Einbasiges Ammoniaksalz, $\dot{N}H_4C_{16}H_4NO_3S_2O_6 + 2\dot{H}$, krystallisirt in glänzenden hochgelben Nadeln, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in anderen Ammoniaksalzen sind, über 100° ihr Wasser verlieren, bei 200° schwarz werden.

Die Salze der zweibasigen Isatinschwefelsäure, welche aus den vorigen durch Erhitzen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder Erdhydraten entstehen, sind alle citronengelb gefärbt und werden durch die stärkeren Säuren in die einbasigen verwandelt, durch Essigsäure nicht.

Zweibasig-isatinschwefelsaurer Baryt, $\dot{B}a_2C_{16}H_5NO_4S_2O_6 + 6\dot{H}$, scheidet sich in langen seideglänzenden Nadeln aus, die sehr leicht in kochendem Wasser sich lösen, in Alkohol unlöslich sind.

Zweibasiges Kalisalz, $\dot{K}_2C_{16}H_5NO_4S_2O_6 + 2\dot{H}$, aus dem vorigen durch doppelte Zersetzung bereitet, bildet harte glänzende Prismen, die leicht in Wasser sich lösen und erst bei 150° ihr Wasser verlieren.

Zweibasiges Bleisalz, $\dot{P}b_2C_{16}H_5NO_4S_2O_6 + 3\dot{H}$, aus dem vorigen durch Zusatz von überschüssigem Bleizucker dar-

gestellt, krystallisirt allmählich in feinen glänzenden Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. — Basischere Salze scheinen auch noch zu existiren.

Zweibasiges Silbersalz, $\dot{A}g_2C_{16}H_3NO_4S_2O_6 + 3\dot{H}$, ist schwerlöslich und scheidet sich in Gruppen kleiner Nadeln aus, die über 100° ihr Wasser verlieren und in kochendem Wasser ohne Zersetzung sich lösen.

Zweibasiges Ammoniaksalz trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die bei 100° auch in Wasser, Ammoniak verliert und roth wird.

Einbasige Isatinschwefelsäure, $\dot{H}.C_{16}H_4NO_4S_2O_6 + 4\dot{H}$, bereitet man durch Erhitzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure. Die orangerothe, sehr saure Lösung erstarrt aus syrupsdicker Lösung strahlig krystallinisch und wird unter der Luftpumpe gelb seideglänzend. Sie löst sich in Alkohol und gar nicht in Aether, Benzin und dergleichen Körpern. Sie ist luftbeständig, wird durch kochende Salpetersäure und Chlor in wässriger Lösung nicht verändert, durch Salzsäure und chlorsaures Kali aber in Chloranil verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ebenfalls ohne Zersetzung. Eine Aetherart scheint sich nicht zu bilden. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie entfärbt, färbt sich aber an der Luft wieder roth. Ihre Lösung färbt Seide und Wolle orangeroth. Am bemerkenswerthesten ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf sie.

Hydrindinschwefelsäure, $\dot{H}.C_{16}H_6NOS_2O_6$. Die Isatinschwefelsäure, mit Schwefelammon erhitzt und bis zum Entweichen des Ammons gekocht, färbt sich blassrosenroth und geht in eine neue Säure, die Hydrindinschwefelsäure, über, deren *Ammoniaksalz* aus dieser neutralen Lösung als feines krystallinisches Pulver erhalten werden kann. Es muss jedoch das Abdampfen unter möglichstem Abschluss der Luft geschehen. Bequemer bereitet sich das *Barytsalz*, welches aus dem Ammoniaksalz durch überschüssige Chlorbaryumlösung in voluminösen Krystallen gefällt wird. Getrocknet besteht es aus glänzenden farblosen Schuppen, $\dot{B}aC_{16}H_6NOS_2O_6 + 4\dot{H}$, die an der Luft sich leicht röthen. Aus ihm erhält man durch Schwefelsäure leicht die freie

Hydrindinschwefelsäure, welche strahlig krystallinisch erstarrt, sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, gar nicht in Aether sich löst und an der Luft sich röthet. Ihre Salze scheinen meist löslich und das durch Zusatz von Ammoniak dargestellte Silbersalz zersetzt sich schnell am Licht und beim Kochen.

Indinschwefelsäure, $\dot{H}.C_{16}H_5NO_2S_2O_6$. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft geht die Hydrindinschwefelsäure, besonders schnell in alkalischen Lösungen, in eine neue Säure, die Indinschwefelsäure, über, welche aus dem Barytsalz abgeschieden, eine tief dunkelrothe Lösung, abgedampft einen Syrup und daraus Krystalle liefert, welche schwer in Alkohol und noch schwerer in Aether sich lösen. Die wässrige Lösung färbt Wolle und Seide scharlachroth. Diese Umwandlung geht auch durch Einwirkung anderer oxydirender Mittel, z. B. der Salpetersäure, Kaliumeisencyanid vor sich.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}aC_{16}H_5NO_2S_2O_6 + 2\dot{H}$, durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung des hydrindinsauren Baryts an der Luft gewonnen, bildet ein fein krystallinisches prächtig carminrothes Pulver, durch Oxydation des hydrindinschwefelsauren Baryts mittelst Salpetersäure ein braunrothes Pulver. Beide sind aber identisch. Das Salz löst sich in reinem Wasser ziemlich leicht, in Barytsalzen fast gar nicht, ebensowenig in Alkohl und kalter Salz-, Essig- und Salpetersäure. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}C_{16}H_5NO_2S_2O_6 + 5\dot{H}$, auf verschiedene Art bereitet, zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Barytsalz. Das trockne zerriebene Salz zeigt die Farbe der Cochenille. Es löst sich in etwa 8—10 Th. Wasser mit blutrother Farbe.

Das *Silbersalz*, $\dot{A}gC_{16}H_5NO_2S_2O_6$, scheidet sich in braunrothen Nadeln aus, die am reinsten durch Vermischen der Säure mit überschüssigem Silbernitrat erhalten werden.

Die indinschwefelsauren Salze scheinen fast alle in Wasser löslich zu sein. Das *Kupfer-*, *Blei-*, *Kalk-* und *Ammoniaksalz* krystallisiren in braunrothen wolligen Nadeln. Erhitzt man die trocknen Salze, so sublimirt eine rothe

krystallinische Substanz. Erwärmt man die Lösung eines derselben mit überschüssiger Natronlauge, so geht ein Farbenwechsel durch Violett ins Blassrothe vor sich, und es entstehen Salze einer neuen Säure, die aber weder krystallisiren, noch gestatten, dass man aus ihnen die Säure abscheiden kann. Denn nach Zusatz von Säuren zu der gelben Salzmasse entsteht wieder ein indinschwefelsaures Salz. Wenn man bei diesem Process die Aufnahme von Wasser vermuthen darf, so könnte die neue Säure vielleicht Flavindinschwefelsäure sein.

Sehr leicht lässt sich die Indinschwefelsäure durch Reduction mittelst Schwefelwasserstoff oder mittelst Zink und Schwefelsäure wieder in Hydrindinschwefelsäure verwandeln: $\dot{H}.C_{16}H_5NO_2S_2O_6 + 2HS = \dot{H}.C_{16}H_6NOS_2O_6, 2S$ und $\dot{H}$. Demnach kann abwechselnd die eine in die andere übergeführt werden.

Die Verf. betrachten die Hydrindinschwefelsäure als eine Wasserstoffverbindung der Indinschwefelsäure und haben daher den Namen entlehnt. Man darf nicht annehmen, dass sie in ersterer das Hydrindin Laurent's statuiren, welches durch eine Wasseraufnahme aus Indin entsteht. [Anm. Diese Annahme Laurent's hat schon Gerhardt, *traité III.* 561, rectificirt. D. Red.]

Bei der Bereitung des rohen indinschwefelsauren Ammoniaks und Baryts bilden sich noch andere Verbindungen, die sich in den Eigenschaften von der Indinschwefelsäure theilweis unterscheiden, theilweis damit übereinstimmen, deren Untersuchung aber kein entscheidendes Resultat gab.

Leucidinschwefelsaure entsteht bei der Reduction der Isatinschwefelsäure gleichzeitig neben der Hydrindinschwefelsäure, wenn man wie bei dieser verfährt, aber statt das Ammoniaksalz einzudampfen, dasselbe mit Aetzbaryt kocht bis zur Vertreibung alles Ammoniaks, durch Kohlensäure den überschüssigen Baryt fällt und die gelbe Lösung eindampft. Diese liefert eine spröde gummiartige glänzende Masse, wenn sie schnell zur Trockne gedampft wird, sonst aus der syrupsdicken Masse weisse Krystallkrusten, die umkrystallisirt harte farblose glänzende Krystalle des *Baryt-*

salzes, $\dot{B}aC_{16}H_{13}NO_3S_2O_6 + 5\dot{H}$. Diese gaben bei 100° ihr Wasser ab und zersetzen sich stärker erhitzt in ein rothbraunes Pulver. Die aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure krystallisirt, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und unterscheidet sich von der Hydrindinschwefelsäure durch ihre Luftbeständigkeit selbst in alkalischen Lösungen und schwierige Ueberführbarkeit in Indinschwefelsäure.

LXVI.

Umwandlung des Glycerins in Propylglykol und des Glykols in gewöhnlichen Alkohol.

A. Lourenço (*Compt. rend. t. LII, p.* 1043) theilt darüber Folgendes mit.

Wenn man die Formeln der verschiedenatomigen Alkohole, welche eine gleiche Anzahl von Aeq. C enthalten, unter sich vergleicht, wie den Propylalkohol, das Propylglykol und das Glycerin, so sieht man, dass sie von demselben Kohlenwasserstoff, $Є_3H_8$, gebildet sind, der mit einer steigenden Anzahl von Aeq. Sauerstoff verbunden ist. Merkwürdigerweise wird durch den Zutritt von jedem Atom Sauerstoff zu dem Fundamental-Kohlenwasserstoff, $Є_3H_8$, eines seiner Atome Wasserstoff ersetzbar durch Radicale, wie diess folgende Gleichungen ausdrücken:

$$Є_3H_8Θ = \left.\begin{matrix}Є_3H_7\\H\end{matrix}\right\}Θ;\quad Є_3H_8Θ_2 = \left.\begin{matrix}Є_3H_6\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2\,^{*});$$

Propylalkohol. Propylglykol.

$$Є_3H_8Θ_3 = \left.\begin{matrix}Є_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}Θ_3.$$

Glycerin.

---

*) Diese Beziehungen sind schon von Würtz in einer anderen Form angegeben worden.

Aehnliche Thatsachen sind schon mehrere bekannt, wie für die Essigsäure und Glykolsäure, für die Propionsäure und Milchsäure, die Benzoësäure und die Oxybenzoësäure, und man kann bei Verallgemeinerung dieser Thatsache folgenden Satz aufstellen:

Indem einer Verbindung ein Atom Sauerstoff zugeführt oder entzogen wird, vergrössert oder verringert sich die Atomigkeit um eine Einheit*).

Nach dieser Ansicht ist die Atomigkeit einer Verbindung nur das Resultat eines bestimmten Verhältnisses zwischen ihren constituirenden Elementen, und muss veränderlich sein mit diesem Verhältniss; man muss daher von den erwähnten Alkoholen einen in den anderen umwandeln können durch einfaches Zufügen oder Entziehen von Sauerstoff. Lourenço hat es demgemäss versucht, das Glycerin in Propylglykol und das Glykol in gewöhnlichen Alkohol umzuwandeln, und ist durch eine einfache Reaction zum Ziele gelangt. Das Monochlorwasserstoff-Glycerin unterscheidet sich vom Propylglykol nur durch 1 At. Chlor an Stelle eines Atomes Wasserstoff; ähnliche Beziehungen zeigen unter sich die Monochlorwasserstoff-Glykole und die entsprechenden einatomigen Alkohole, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

$C_3H_7ClO_2$. Monochlorwasserstoff-Glycerin.	$C_3H_8O_2$. Propylglykol.
C_3H_7ClO. Monochlorwasserstoff-Propylglykol.	C_3H_8O. Propylalkohol.
C_2H_5ClO. Chlorwasserstoff-Glykol.	C_2H_6O. Gewöhlicher Alkohol.

Behandelt man diesen Chlorwasserstoffäther mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser, so werden sie durch eine umgekehrte Substitution durch Wasserstoff in statu nascenti in die Alkohole umgewandelt.

Umwandlung des Glycerins in Propylglykol. Wenn man mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünntes Mono-

---

*) Nach Analogien kann man annehmen, dass für Schwefel, Selen und Tellur dasselbe g

chlorwasserstoff-Glycerin mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam zusammenbringt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln stehen lässt, so zersetzt sich das Amalgam langsam, es entwickelt sich wenig Wasserstoff und es entsteht eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium. Die Reaction ist nach 2—3 Tagen beendigt, man spült den Inhalt der Flaschen mit starkem Alkohol aus, filtrirt, neutralisirt die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure und destillirt sie, anfangs im Wasserbade, dann im Oelbade. Wenn Alkohol und Wasser übergegangen sind, steigt das Thermometer rasch und zwischen 180 und 190° destillirt eine ölige, klare Flüssigkeit, ohne Geruch, süss schmeckend, löslich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ein wenig löslich in Aether. Die Analyse derselben führte zur Formel $C_3H_8O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, d. i. das Propylglykol von Würtz.

Hiernach könnte man hoffen, dass Dichlorwasserstoff-Glycerin nach derselben Reaction Propylalkohol gebe:

$$C_3H_8O = C_3H_6OCl_2 + H_2 - Cl_2.$$

Die Unlöslichkeit dieses Aethers in Wasser erschwert aber diese Reaction und dann zersetzt das entstehende Kali selbst in der Kälte den Dichlorwasserstoffäther unter Bildung von Epichlorhydrin, welches durch Natriumamalgam und Wasser ausser anderen Producten Allylalkohol zu bilden scheint.

Die Bildung von Propylalkohol durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Monochlorwasserstoff-Propylglykol könnte vielleicht leichter ausgeführt werden mit Benutzung folgender analoger Umwandlung:

Umwandlung des Glykols in gewöhnlichen Alkohol. Dieselbe geht auf die gleiche Weise vor sich wie die des Glycerins in Propylglykol. Das Monochlorwasserstoff-Glykol mit seinem halben Volumen Wasser verdünnt wandelt sich mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichen Alkohol um. In erhöhter Temperatur ändert sich die Reaction und es bildet sich hauptsächlich Aethylenoxyd. Nach beendigter Reaction destillirt man das Product, befreit das Destillat durch kohlensaures Kali von Wasser

und trocknet es über Aetzbaryt, es hat dann alle Eigenschaften des gewöhnlichen Alkohols, welcher schwefelweinsauren Baryt und gewöhnlichen Aldehyd lieferte.

Diese Reaction lässt die Darstellung einer grossen Anzahl wichtiger Verbindungen voraussehen, sie ist aber namentlich in theoretischer Hinsicht wichtig. Man kann in der That schliessen, dass die gegenwärtig in der Wissenschaft angenommenen Radicale, so bequem sie auch für den Ausdruck der chemischen Functionen und der Metamorphose dieser Körper sind, in dem chemischen Molekül selbst nicht existiren, wie diess schon Gerhardt bemerkt hat. Ebenso kann dasselbe Radical verschiedene Atomigkeiten haben in zwei Verbindungen je nach dem Kohlenwasserstoff, von dem es derivirt. Das Radical $€_3H_5$ (Glyceryl) z. B. repräsentirt 3 Atomeinheiten in dem Glycerin, welches aus dem Kohlenwasserstoff, $€_3H_8$, unter Hinzutreten von 3 At. Sauerstoff entsteht, während dieselbe Gruppe nur eine Atomeinheit im Allylalkohol darstellt, welche aus dem Kohlenwasserstoff, $€_3H_6$, unter Zutritt eines Aeq. Sauerstoff entsteht.

Die zur Ueberführung vom Allylalkohol zum Glycerin und umgekehrt angewendeten Reactionen unterstützen diese Auffassung.

Die Analogien gestatten gegenwärtig anzunehmen, dass von dem Kohlenwasserstoff $€_nH_{2n+2}$ ausgehend, welcher die höchste Grenze zu sein scheint, eine Reihe von Kohlenwasserstoffen existirt, welche eine von Glied zu Glied um H_2 abnehmende arithmetische Reihe bilden; jedes Glied dieser Reihe wird einen Alkohol, ein Glykol und ein Glycerin geben durch Zutritt von 1, 2 oder 3 Aeq. Sauerstoff, indessen mögen die physikalischen Eigenschaften dieser Körper der wirklichen Herstellung einiger derselben hinderlich sein.

[illegible] von Na- [illegible]
[illegible] bei ge- [illegible]
[illegible] lässt, [illegible]
[illegible] sich
[illegible] Schei- [illegible]
[illegible] Tagen [illegible]
[illegible] starken [illegible]
[illegible] Flüssigkeit [illegible]
[illegible] Glykol [illegible]
[illegible] Die A[illegible]
[illegible] Sau[illegible]
[illegible] wass[illegible]
[illegible] zur
[illegible] gekel
[illegible] ng.
[illegible] zu [illegible] Analo[illegible]
[illegible] Kohle
[illegible] Einwirkung [illegible] Grenze
[illegible] Glykol [illegible] exi[illegible]
[illegible] Benutzung [illegible]
[illegible] wird
[illegible] Diese [illegible] durch
[illegible] des Glycer[illegible] mögen [illegible]
[illegible] Glykol [illegible]

und trocknet es über Aetzbaryt, es hat dann alle Eigen-
chaften des gewöhnlichen Alkohols, welcher schwefelwein-
auren Baryt und gewöhnlichen Aldehyd lieferte.

Diese Reaction lässt die Darstellung einer grossen An-
ahl wichtiger Verbindungen voraussehen, sie ist aber na-
entlich in theoretischer Hinsicht wichtig. Man kann in
r That schliessen, dass die gegenwärtig in der Wissen-
haft angenommenen Radicale, so bequem sie auch für den
sdruck der chemischen Functionen und der Metamor-
se dieser Körper sind, in dem chemischen Molekül selbst
t existiren, wie diess schon Gerhardt bemerkt hat.
nso kann dasselbe Radical verschiedene Atomigkeiten
n in zwei Verbindungen je nach dem Kohlenwasser-
von dem es derivirt. Das Radical C_3H_5 (Glyceryl)
epräsentirt 3 Atomeinheiten in dem Glycerin, welches
m Kohlenwasserstoff, C_3H_8, unter Hinzutreten von
Sauerstoff entsteht, während dieselbe Gruppe nur
omeinheit im Allylalkohol darstellt, welche aus dem
asserstoff, C_3H_6, unter Zutritt eines Aeq. Sauerstoff

ur Ueberführung vom Allylalkohol zum Glycerin
ehrt angewendeten Reactionen unterstützen diese

logien gestatten gegenwärtig anzunehmen, dass
lenwasserstoff C_nH_{2n+2} ausgehend, welcher die
e zu sein scheint, eine Reihe von Kohlen-
xistirt, welche eine von Glied zu Glied um
e arithmetische Reihe bilden; jedes Glied
rd einen Alkohol, ein Glykol und ein Gly-
h Zutritt von 1, 2 oder 3 Aeq. S[illegible]stoff
die physikalischen Eigensch[illegible]
lichen Herstellung einiger de[illegible]

LXVII. Umwandlung der Propionsäure in Milchsäure.

In einer früheren Notiz (dies. Journ. LXXXIV, 187), in welcher C. Friedel und V. Machuca die Darstellung der Oxybutylsäure beschrieben, stellten sie schon die Frage auf, welche von beiden Säuren, die Oxybutylsäure oder die Butylmilchsäure, als wahres Homologon der durch Gährung erhaltenen Milchsäure zu betrachten sei.

Diese Frage suchten die Verf. (*Compt. rend. t. LIII, p.* 408) auf indirecte Weise zu lösen, indem sie die Propionsäure ebenso behandelten wie im ersten Theil ihrer Arbeit von der Buttersäure angegeben ist. Würde durch diese Operationen die Propionsäure in Milchsäure umgewandelt, so wäre mit einem gewissen Rechte auf die Homologie der Oxybutylsäure mit dieser letzteren Säure zu schliessen, so lange wenigstens, als nicht die Existenz mehrerer Propionsäuren nachgewiesen wird, und man nicht in der Reihe der fetten Säuren Fälle von Isomerie findet, wie es solche in der Reihe der aromatischen Säuren giebt.

Die Propionsäure, erhalten durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Cyanäthyl, wurde mit 2 At. Brom auf 1 Mol. Säure in Röhren eingeschmolzen, und während einiger Zeit auf 120—140° erhitzt. Im Verlauf dieser Zeit wurde dieselbe in eine klare Flüssigkeit umgewandelt, welche fast völlig zwischen 190 und 210° destillirt und bei der Analyse 52,5 p.C. Brom zeigte. Die Bromopropionsäure, $\mathrm{C_3H_5BrO_2}$, enthält 52,3 p.C. Brom.

Die so erhaltene *Bromopropionsäure* reagirt leicht auf Silberoxyd in Gegenwart von Wasser, und man erhält nach dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch die Lösung eine stark saure Flüssigkeit, welche mit Zinkoxyd neutralisirt beim Verdampfen eine dem gewöhnlichen milchsauren Zinkoxyd ganz ähnliche Krystallisation giebt. Die Analyse dieses Salzes ergab die Formel $\mathrm{C_3H_5ZnO_3} + \frac{3}{2}\mathrm{H_2O}$, es verlor bei 120° 18,2 p.C. Wasser (berechnet 18,12), und das trockne Salz gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,1	29,5
Wasserstoff	4,3	4,1
Zink	26,5	27,0

Die Krystalle zeigten auch unter dem Mikroskop das charakteristische Ansehen des milchsauren Zinkoxyds, und ebenso lässt das daraus dargestellte Kupfer- und Kalksalz nicht an der Umbildung der Propionsäure in die durch Gährung entstehende Milchsäure zweifeln.

Das Kupfersalz, aus dem Barytsalz der Säure und schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt, bildet kleine prismatische Krystalle, grünlichweiss, bei 120^0 10 p.C. Wasser verlierend. Das Kupfersalz der durch Gährung entstehenden Milchsäure enthält 10 p.C. Wasser. Das bei 120^0 getrocknete Salz enthielt 26,4 p.C. Kupfer, wie es die Formel $C_3H_5CuO_3$ erfordert.

Das Kalksalz verliert bei 120^0 25,1 p.C. Wasser; der milchsaure Kalk 24,8 p.C., d. i. $2H_2O$. Nach dem Trocknen gab es:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	32,7	33,0
Wasserstoff	5,0	4,6
Calcium	18,35	18,35

Es scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in den bekannten und für das gewöhnliche milchsaure Salz charakteristischen strahligen kleinen Warzen ab.

Die Bromopropionsäure bildet sich daher durch feuchtes Silberoxyd in Milchsäure um, und die Oxybutylsäure kann als Homologon der durch Gährung entstandenen Milchsäure betrachtet werden.

Auf diese Resultate hin suchten die Verf. die Bibromobuttersäure zu erhalten, in der Hoffnung, sie durch Behandlung mit 2 Mol. Silberoxyd in eine mit der Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, homologe Säure umwandeln zu können.

Wenn man 2 At. Brom auf Monobrombuttersäure bei 140—150^0 einwirken lässt, so verschwindet das Brom allmählich und es entsteht eine klare schwach braun gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe ist aber nicht destillirbar und zersetzt sich bei Steigerung der Temperatur bis zum Siedepunkt der Monobrombuttersäure. Die Verf. haben daher

das rohe Product mit Silberoxyd behandelt und nach Sättigung der Flüssigkeit mit Zinkoxyd eine Krystallisation eines warzenförmigen Salzes erhalten, das bei der Analyse Zahlen gab, die auf ein Gemenge deuten von oxybutylsaurem Zinkoxyd mit einem sauerstoffreicheren Salze, wahrscheinlich der gesuchten Dioxybutylsäure. Die Verf. konnten aber wegen Mangel an Material die Salze durch wiederholte Krystallisation oder die Säure durch fractionirte Sättigung nicht trennen, hoffen jedoch zum Ziele zu gelangen, wenn sie grössere Mengen der Verbindungen dargestellt haben.

LXVIII.
Notizen.

1) Ueber den Jodgehalt der Luft.

Die wiedersprechenden Angaben über die Anwesenheit und Abwesenheit des Jods in der Luft, haben noch keinen Ausgleich gefunden.

Luca hat eine Reihe vorsichtiger Versuche angestellt (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 170) theils mit Regenwasser im November 1858 in Pisa gesammelt, theils mit Cisternen-, theils mit destillirtem Wasser, indem das mit reinem kohlensauren Kali vermischte Wasser zur Trockne gedampft, mit Alkohol ausgezogen, wieder eingedampft und nochmals mit Weingeist ausgezogen auf Jod geprüft wurde. 54 und 48 Liter Regenwasser und 18 Liter destillirtes gaben kein Jod zu erkennen, eben so wenig weitere Proben von 40 Regenwasser, 40,4 und 4 Liter destillirtem und 96 Liter Cisternenwasser. Auch wurden je 8 Liter Regen-, Cisternen- und destillirtes Wasser mit Salpetersäure stark angesäuert und mit Silbernitrat versetzt; davon gaben nur die beiden ersteren einen Niederschlag, dieser enthielt aber kein Jod. Sobald jedoch das Regenwasser in der Nähe des Laboratoriums aufgefangen oder innerhalb desselben destillirt wurde fanden sich deutliche Anzeigen von Jod. Ebenfalls ne-

gative Resultate erhielt der Verf. mit dem zwischen dem 4. Februar und 25. Juni 1860 gesammelten Schnee von einem Hausdache mitten in der Stadt Pisa und von Regenwässern, auf dem schiefen Thurm aufgefangen (*Compt. rend. t. LI, p.* 177).

A. Chatin dagegen verharrt bei seinen früheren Angaben über die Anwesenheit des Jods in der Luft (*Compt. rend. t. L, p.* 420).

In Anspielung auf die vorige Mittheilung Luca's meint er, dass es auf die Methode der Prüfung ankomme, ob man Jod finden werde.

Man könne nicht nur durch unreine Reagentien Jod hinzubringen, sondern man könne auch durch unvorsichtige Behandlung vorhandenes Jod verlieren. Sein Verfahren für die Fixirung ist dasselbe, welches Luca angewendet: Eindampfen mit kohlensaurem Kali. Er legt aber Nachdruck darauf, dass man genug Kalicarbonat nehmen müsse, jedenfalls so viel, dass alle etwa vorhandenen Kalk- und Magnesiasalze vollständig zersetzt seien, sonst verliere man beim trocknen Erhitzen das wenige Jod gänzlich. [Ob sich Luca dadurch getroffen fühlt, lassen wir dahin gestellt. D. Red.]

Der Verf. hat neue Proben angestellt und Jod gefunden in den Regenwässern von Paris, Versailles, Lille, Haag, Amiens, Crotoy, Coutances, Cherbourg und Angers, alle an Ort und Stelle aufgefangen und untersucht. Dagegen prüfte er die Gletscherwässer Norwegens und des Mont Cenis in seinem Pariser Laboratorium mit negativem Resultat, während an demselben Tage in Paris gefallener Schnee Jod enthielt. Das Quantum des geprüften Wassers überstieg nicht 2 Liter, und stets wurden blinde Gegenversuche gemacht. Die Arbeit geschah nur in Porcellangefässen und mit reinem kohlensauren Kali.

Entgegen den Angaben Luca's (s. oben) behauptet der Verf. auch in den Regenwässern von Pisa, Florenz und Lucca Jod gefunden zu haben, wiewohl weniger als in denen von Paris. Seine Analysen der toskanischen Regenwasser hat er in Versailles ausgeführt, fern von jedem La-

boratorium und photographischer Werkstatt (*Compt. rend. t. LI, p.* 496).

---

2) Ueber die (Nitrification) Salpeterbildung.

Die schon sehr lange bekannten Beobachtungen über Salpeterbildung aus Düngerstoffen (Humussubstanzen) unter den geeigneten Bedingungen hat Millon in Afrika wiederholt und ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass die unerlässlichen Bedingungen dabei (ausser angemessener Temperatur und Luftzutritt) Ammoniak und eine Humussubstanz seien. (*Compt. rend. t. LI, p.* 289 u. 548). Die letztere nämlich bildet den Vermittler der Oxydation des Stickstoffs, sie ist der Sauerstoffüberträger, nicht unmittelbar, sondern nur durch Anstosserregungen, indem sie sich selbst begierig oxydirt, disponirt sie das Ammoniak, ebenfalls Sauerstoff aufzunehmen. Da man nun, wie bekannt, die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure auch durch die Wirkung des Phosphors, Kupfers und Eisen erreichen kann, und da auch andere Körper als der Stickstoff durch solche Wirkung oxydirbar sind, so scheint die Ansicht des Verf. über die Nitrification auf Schönbein's Annahme hinauszulaufen, dass es der ozonisirte Sauerstoff ist, welcher in solchen Fällen die Oxydation bei niedriger Temperatur bewirkt, obwohl er sie nur in einer Erregbarkeit der oxydirbaren Substanz durch die sich oxydirende sucht.

Die neuerdings vorgebrachte Erklärung, dass das Eisenoxyd durch Abgabe von Sauerstoff das Ammoniak oxydire und dadurch Ursache der Nitrification sei, verwirft der Verf. durchaus, indem er in keinem einzigen Versuche der Art eine Spur von Salpetersäure nachzuweisen vermochte.

In Bezug auf diese Mittheilung Millon's bemerkt H. Mangon (*Compt. rend. t. LI, p.* 598), dass er, ebenfalls mit lange dauernden Versuchen über Salpeterbildung beschäftigt, seine Hauptaufmerksamkeit auf die directe Oxydationsfähigkeit des Stickstoffs, nicht die des Ammoniaks, gerichtet habe, worauf Millon anscheinend nicht geachtet habe.

---

3) Gehalt des Guanos an salpetersauren Salzen.

Bekanntlich liefern die Guanoablagerungen zwei Sorten Guano: eine weisse (*huano blanco*) und eine braune von üblem Geruch. Die weisse besteht aus den während des Lebens der Seevögel abgelagerten Excrementen und wurde höchst wahrscheinlich einzig von den Ureinwohnern Perus als Düngstoff benutzt. Die braune Sorte gehört vielleicht zu der älteren Alluvion und ist seit Jahrhunderten abgelagert, da ihn die alten Peruaner nicht benutzt zu haben scheinen.

Die ausserordentliche Düngkraft, welche der braune Guano besitzt, verdankt er sowohl seinem Gehalt an Phosphaten wie auch an assimilirbarem Stickstoff in Gestalt von Ammoniaksalzen und harnsauren Salzen. Der weisse Guano enthält fast gar keine organischen Bestandtheile, aber viel Phosphate. Er findet sich reichlich auf der Küste von Chili, ist eine Zeit lang als peruanischer importirt und hat eine gewisse Verwirrung im Guanohandel hervorgerufen. Man verschmäht ihn als ein viel wirkungsloseres Düngmittel und zieht den braunen vor. Nichtsdestoweniger ist er ein ganz werthvoller Düngstoff, weil er, wie Boussingault (*Compt. rend. t. L*, *p.* 887) ausmittelte, salpetersaure Salze enthält. Der Verf. bekam nämlich von der Regierung des Staates Ecuador eine Probe weissen Guanos, welcher nach dem beigefügten Bericht ein guter Dünger war, obwohl er nach Boussingault's Analysen nur 0,7 p.C. Stickstoff neben 60,3 p.C. Kalkphosphat und 19 p.C. Sand und Thon enthielt. Bei weiterer Untersuchung fand jedoch der Verf. dass dieser Guano so viel Salpetersäure enthielt, als 3 p.C. Salpeter entsprechen. Daraus erklären sich denn die vorzüglichen Eigenschaften, welche man an dem weissen erdigen Guano der Galapagos-Inseln beobachtet hatte. Aehnliche Guanos beutet man seit einiger Zeit aus manchen Inseln des stillen Oceans aus, z. B. aus Jarvis, Baker, Howland u. a.

Der Verf. hat nachher mehrere Guanosorten, auch von den braunen ammoniakalischen analysirt, und in allen ebenfalls sal[illegible] Salze gefunden. Die Methode, nach

welcher er arbeitete, war folgende: kalte Digestion mit Weingeist von 33 p.C., Verdampfen des Alkohols und Prüfung des Rückstandes mit Indigsolution — qualitativ —; für die quantitative Bestimmung wurde der Guano mit gewaschenem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit titrirter Indigolösung geprüft.

Die gefundene Salpetersäure wurde als salpetersaures Kali berechnet, und so sind die Angaben in nachstehender Zusammenstellung zu verstehen. Es enthielten die Guanos in 100 Th.:

	Kalk-phosphat.	Stick-stoff.	Sand u. Thon.	Salpeter.
(Barral) von der Insel Jarvis (weiss)	82,3	0,3	0,2	0,5
von den Küsten Chile's (weiss)	44,9	0,6	6,4	0,633
(Girardin) dito	7,0	2,1	15,4	0,234
Peruanischer (verdächtig) braun	—	5,7	—	0,47
von Chincho-Inseln (braun)	27,4	8,6	1,2	0,11
Peruanischer (weiss)	24,6	8,1	2,0	0,275

4) Chinesisches und cochinchinesisches Kanonenmetall

ist von Roux (*Compt. rend. t. LII, p.* 1046) analysirt worden.

Die chinesischen Kanonen scheinen über einen Kern gegossen zu sein, wie sich aus den Spuren eiserner zur Befestigung des Kernes im Gussmodell dienender Klammern, Kreuzeisen u. s. w. ergiebt. Bei einigen chinesischen Kanonen besteht die Seele des Geschützes aus Eisen.

Die Kanonen aus Cochinchina sind besser und eleganter als die chinesischen, und gleichfalls über einen Kern gegossen, zeigen aber weniger Eisenoxyd auf der Oberfläche.

Die Legirung eines Geschützes aus Cochinchina zeigte, dass die Metalle schlecht und unvollkommen verbunden sind. Der Bruch der Legirung ist blasig, die Oberfläche körnig.

Ausserdem fand sich durch die Analyse, dass verschiedene Theile derselben Kanone nicht vollkommen homogen

in ihrer Masse sind, und dass die Zusammensetzung der verschiedenen Geschützröhren eine sehr abweichende ist.

Nr. 1. *Haubitze aus Cochinchina.* Dichte bei 15° gleich 8,884. Der Bruch zeigt regelmässiges Korn; die Farbe ist röthlichgelb, ähnlich mattem Gold, die Legirung ist sehr zäh und als ein Gemenge von Bronze und Messing zu betrachten; sie enthält:

Eisen	1,63
Zinn	3,16
Zink	7,10
Kupfer	88,11

Nr. 2. *Kanone aus Cochinchina.* Die Legirung hat wegen des Bleigehalts wenig Zähigkeit, grauweisse, dunkle Farbe; der Bruch ist homogen, das spec. Gew. = 9,382.

Eisen	1,16
Zinn	3,42
Zink	5,02
Blei	13,22
Kupfer	77,18
Arsen	Spur

Nr. 3. *Feuerrohr (espingole) aus Cochinchina.* Diese Legirung hat auf frischer Feilfläche eine kupferrothe Farbe; der Bruch zeigt viele bräunliche Höhlungen mit runzligen Wänden; sie ist wenig zäh, Dichte 8,645.

Die Zusammensetzung ist:

Eisen	1,38
Zinn	5,43
Kupfer	93,19
Arsen	Spur

Französische 8 und 12 Pfünder bestehen aus einer Legirung von 8 Zinn auf 100 Kupfer (8) und 11 Zinn auf 100 Kupfer (12).

Nr. 4. *Chinesische Kanone.* Die Legirung hat Farbe und Zähigkeit des Messings; Dichte 8,763.

Eisen	1,40
Zink	27,36
Kupfer	71,16
Verlust	0,08

---

5) Die bei 320° erhaltene Holzkohle

wird nach Millon (*Compt. rend. t. LI, p.* 249) bei Gegenwart von Luft durch alkalische Lösungen in eine schwarze den Humusproducten ähnliche Masse umgewandelt, welche sauer reagirt, unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak und Alkalien ist.

Diese Umwandlung der bei 320° erzeugten Holzkohle wird rasch und vollständig durch schmelzendes Kali bewirkt, ist aber auch schon bei Einwirkung der verdünntesten Lösungen kohlensaurer Alkalien sehr merklich.

---

6) Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs durch kalte Luft.

Nach Millon (*Compt. rend. t. LI, p.* 249) verbrennt Schwefelkohlenstoff in kalter Luft, wenn er in einer Wasser und Ammoniak enthaltenden Atmosphäre verdampft.

Wenn man in einen mit Luft gefüllten Ballon, dessen Wände mit Wasser benetzt sind, gleichzeitig 1—2 Grm. wässriges Ammoniak und 15—20 Tropfen Schwefelkohlenstoff bringt, so bildet sich nach einiger Zeit eine mehr oder weniger dichte Wolke, welche bald den ganzen Ballon erfüllt und mehrere Stunden bleibt.

Das Erscheinen dieser Wolke oder dieses Nebels lässt sich durch keine directe Wirkung des Ammoniaks auf den Schwefelkohlenstoff oder beider auf das Wasser erklären.

Millon schliesst daraus, dass der Nebel in einer feuchten Atmosphäre entstehen kann, wenn sich darin Substanzen treffen, die gegen einander oder gegen Wasser indifferent sind. Es genügt, dass sie sich auf Kosten der Luft und des Wassers in neue Substanzen umwandeln, von speciellen optischen Eigenschaften.

---

7) Analysen nordamerikanischer Meteoriten.

Von drei neuen Meteoriten, deren einer in seinem Niederfall beobachtet wurde, was bei den anderen nicht geschehen, hat Lawr. Smith die Analysen mitgetheilt (Sill. Amer. Journ. (2.) XXXII. No. 92. p. 264).

1) *Der Meteorit von Grfsch. Lincoln* (*N.-Carol.*), dessen Fall westlich von Petersburg beobachtet wurde, besteht aus einer 3 Pfund 14 Unzen schweren aschgrauen Masse von 3,20 spec. Gew. und hat die Gestalt eines schiefen rhombischen Prismas. Er ist mit der bekannten schwarzen Kruste überzogen und verräth im Innern die Mischung aus verschiedenen weissen, gelblichen und schwarzen Mineralien. Die Hauptmasse desselben ist Pyroxen, eingesprengt sind Olivin und Orthoklas, und Nickeleisen macht nur etwa ½ p.C. davon aus. Die Gesammtzusammensetzung ist in 100 Theilen:

Kieselsäure	49,21
Thonerde	11,05
Eisenoxydul	20,41
Kalk	9,01
Magnesia	8,13
Mangan	0,04
Eisen	0,50
Nickel und Phosphor	Spur
Schwefel	0,06
Natron	0,82

2) *Der Meteorit der Grfsch. Oldham* (*Kentucky*) wägt 112 Pfd., hat 7,89 spec. Gew. und besteht aus:

Eisen	91,21
Nickel	7,81
Kobalt	0,25
Phosphor	0,05
Kupfer	Spur

3) *Der Meteorit der Grfsch. Robertson* (*Tenn.*) wägt 37 Pfd., hat 7,85 spec. Gew. und enthält im Innern Knoten von Schwefeleisen. Die Zusammensetzung des Eisens darin ist:

Eisen	89,59
Nickel	9,12
Kobalt	0,35
Phosphor	0,04
Kupfer	Spur

---

8) Lösliches Barytaluminat und Thonerdesalze für die Industrie.

Gaudin (*Compt. rend. t. LIV, p.* 687) leitete Wasserdampf über ein rothglühendes Gemenge von Chlorbaryum mit Thonerde. Es entwickelte sich reichlich Salzsäure und die Fritte gab mit siedendem Wasser behandelt eine klare farblose sehr alkalische Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen einen reichlichen Niederschlag gab. Der Verf. glaubte Baryt erhalten zu haben, aber die Flüssigkeit wurde auch von verdünnter Salpetersäure und Salzsäure gefällt. Sie enthielt Barytaluminat, das löslich ist wie die Aluminate der Alkalien, obwohl in geringerem Grade*), während das Kalkaluminat unlöslich ist.

Statt des Chlorbaryums wurde schwefelsaurer Baryt angewendet und mit eisenhaltiger Thonerde und Kohle gemengt der Einwirkung des Wasserdampfes ausgesetzt. Die geglühte Masse gab mit siedendem Wasser eine Lösung von reinem löslichen Barytaluminat. Die Schwefelsäure wird von dem Wasserdampfe als Schwefelkohlenstoff, Schwefel, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff fortgeführt, In der Vorlage setzen sich oft Schwefelkrystalle ab, und das Wasser ist von Schwefel milchig getrübt.

Das Barytaluminat kann zur Darstellung reiner Thonerdesalze dienen. Fällt man durch Schwefelsäure den Baryt aus, so schlägt sich die Thonerde mit nieder. Wird dann Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure zugefügt, so erhält man reine Lösungen von Thonerdesalzen, und der schwefelsaure Baryt bleibt auf dem Filter.

---

*) Der Verf. hält diese Thatsache für neu. Indessen hat schon Vauquelin angegeben, dass man durch Kochen von Thonerdehydrat mit Barytwasser eine auflösliche Verbindung neben einer unauflöslichen erhält. D. Red.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.











